

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Síntesis, caracterización y aplicaciones de nano y
microestructuras de α -Fe₂O₃, Cr₂O₃ y h-MoO₃ y sus
"composites" con formas alotrópicas de carbono**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Paloma Almodóvar Losada

Directores

**Carlos Díaz-Guerra Viejo
Julio Ramírez Castellanos**

**Madrid
Ed. electrónica 2019**

Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales



**Síntesis, caracterización y aplicaciones
de nano y microestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
 Cr_2O_3 y h-MoO_3 y sus *composites* con
formas alotrópicas de carbono**

Dirigida por
Carlos Díaz-Guerra Viejo
Julio Ramírez Castellanos

Memoria que presenta
Paloma Almodóvar Losada
para optar al grado de
Doctora en Física

Madrid, 2019



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Paloma Almodóvar Losada,
estudiante en el Programa de Doctorado en Física,
de la Facultad de Ciencias Físicas ☒ de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanopartículas y microestructuras de α -Fe₂O₃, Cr₂O₃ y
h-MoO₃ y sus composites con formas alotrópicas de carbono

y dirigida por: Carlos Díaz-Guerra Viejo y Julio Ramírez Castellanos

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 10 ☒ de mayo ☒ de 2019 ☒

Fdo.:

Paloma
2

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, Carlos Díaz-Guerra Viejo y Julio Ramírez Castellanos, la oportunidad de desarrollar este trabajo de investigación, ya que sin ellos no existiría esta tesis. Todo empezó hace casi cinco años con un trabajo de fin de máster en un campo de la física y la química prácticamente desconocido para mí en aquel momento. En este sentido quiero agradecer a los dos la confianza depositada en mí desde el primer momento, dejando que una física teórica se metiese en vuestros laboratorios y pudiese empezar su carrera investigadora. Carlos, muchísimas gracias por todo el tiempo que has dedicado a enseñarme y transmitirme tantísimos conocimientos científicos, cada día que pasa me doy cuenta de lo mucho que me has hecho crecer como investigadora. Por no hablar de tu infinita paciencia corrigiéndome resúmenes, *abstracts*, capítulos interminables de tesis e incluso cuentos. A ti Julio, te debo no sólo que me hayas reconciliado con la química, sino que haya encontrado en ella mi segunda vocación. Gracias también por haberme ayudado a mantener siempre la calma en mis momentos de crisis ("*Relax*"), sacarme una sonrisa los días que he querido quemar el laboratorio porque no salía nada y enseñarme que "esto" de la investigación está para disfrutarlo y no sufrir. Después de estos años ya son muchos los momentos que he compartido con vosotros, no sólo en el ámbito científico, sino también en el personal (viajes con vuelos retrasados, noches de sincrotrón, excursiones por Trieste y Grenoble, alguna que otra cerveza para aclarar ideas...), y por ello espero que recordéis esta tesis con el mismo cariño que yo.

También quiero agradecer a los grupos de investigación de los que he formado parte el buen trato y la buena acogida recibida. Por un lado a todos los profesores integrantes del grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos (Javier Piqueras, Paloma F., Bianchi, Ana C., Ana U., Emilio, Pedro y David), con los que he compartido tiempo en el laboratorio, comidas, congresos y múltiples conversaciones de pasillo. Y por supuesto al mejor técnico de laboratorio que se puede pedir, Carlos Romero (espero que esta tesis pase tu *Cum Laude* gastronómico). Por otro lado, el grupo de Materiales Inorgánicos Funcionales y el CNME, dirigidos por José M^a González Calbet, dónde he podido trabajar en sus laboratorios, sintetizar los materiales estudiados en esta tesis y hacer uso de los microscopios.

Esta tesis se hubiese "quedado coja" sin todos los investigadores y grupos de investigación con los que he tenido la suerte de colaborar. Gracias a la profesora M^a Luisa López del grupo de Estructura y Reactividad de Sólidos Inorgánicos de la UCM por invertir su tiempo enseñándome a realizar e interpretar toda la caracterización electroquímica llevada a cabo en esta tesis pero además la agradezco su positivismo, sus palabras de motivación a lo largo de estos últimos meses de escritura y su total disposición para ayudar con todo lo que esté en su mano. Thanks to Katharina Lorenz and Marco Peres for giving us the possibility to implant our samples with europium

and for your advices. Finalmente, quiero dar las gracias a los *local contact* que tanto nos han ayudado en las numerosas estancias sincrotrón. Gracias Edu por encargarte de programar las medidas en Grenoble y darnos unas horas de tregua para descansar, además, gracias por toda tu ayuda con la interpretación de los resultados XAS. Finally, I want to thank Igor Pîs, not only for helping me to become an "almost" expert in interpreting XPS measurements, but also for all the extra hours you've stayed with us, both at night and on days when you weren't on shift, your advice and your full disposition to solve any doubt we had.

También quiero agradecer a todos los doctorandos con los que he compartido y convivido estos años de tesis. Gracias chicos por el buen rollo y el compañerismo, por convertir las comidas en el mejor momento del día, por todos los descansos necesarios a media tarde, por aguantarme gritando por los pasillos y sobre todo por haberos convertido de compañeros en amigos. A todos los que ya habéis terminado y estáis debutando en el mundo exterior (Fer, Ali, Belén y Miguel), en especial a Félix, por sus sabios consejos de supervivencia a una tesis y las largas noches de reflexión en el sincrotrón, y a las nuevas generaciones (Mica, Yuriko, Rocío, Marina y Antonio), espero que todo os vaya muy bien. A los chicos de estancia (Alberto, Yasmin y Emmanuel), también gracias por haber formado parte de esta peculiar familia y haberme echado un cable en el laboratorio siempre que habéis podido.

María, quien nos iba a decir hace cinco años que acabaríamos compartiendo tantos cafés, lloros y risas. Mucho ánimo en tu última etapa de tesis, estoy segura que vas a ser una gran representante de los químicos en esta facultad. Víctor, también empezamos esta aventura a la vez, y aunque ahora estés perdido por IMDEA, siempre ha sido un alivio saber que contaba con tu apoyo. Jesús, gracias por todas las discusiones científicas que hemos tenido en el despacho, y que tanto me han ayudado a entender mejor las cosas, por motivarme para que sacase las cosas adelante y por repetirme mil veces que "valgo para esto".

J. Bartolomé, gracias por tu plena y absoluta disposición a ayudar con absolutamente todo lo que esté en tu mano, tu sentido del humor y el buen rollo que siempre transmites. Ha sido un placer compartir estos últimos meses contigo. De mayor espero ser tan lista como tú. Belén, estar contigo siempre es motivo para sonreír, las buenas personas escasean hoy en día y es genial tenerte cerca, tanto de compañera en el laboratorio, como fuera del ámbito científico. Y qué decir de Manu, que se ha convertido en un *must* en los viajes, salidas nocturnas y *escape rooms*. Mucha suerte en tu final de tesis, espero que nunca dejes de creerte mis historias locas y se queda pendiente el *workshop* de salsa que nos tienes que organizar. Tampoco me puedo olvidar de Francisco, que aunque te dejes caer poco por estos lares, tus visitas nos alegran las comidas; ni a Álvaro, siempre es bueno tener a un teórico en el grupo que te cambie los filamentos.

Javi G., ya por fin te dejo a Julio para ti solo, aunque los dos sabemos que vas a echar de menos la hora de “café con escarnio”, verme liándola en el laboratorio o que te pregunte veinte veces a lo largo de la semana “¿Qué es más importante, los segundos por paso, o los pasos por segundo?”. Gracias por tu paciencia conmigo, sin ti estoy segura que habría terminado en el hospital hace mucho tiempo. Y sobre todo mucho ánimo en estos últimos meses que te quedan. Marta, fuiste mi primera aliada para ayudarme a hacerme con el poder del despacho (porque ¡sí! ¡Es MI despacho!). Voy a echar mucho de menos nuestras miradas cómplices entre estanterías, los cotilleos, los *post-it* en la mesa o nuestras escapadas al césped para arreglar el mundo. Nuestros caminos se separan ahora, después de tres años teniéndote sentada en frente (casi) todos los días, pero acuérdate que pase lo que pase con nuestras vidas nos vemos en Estrasburgo.

Y finalmente quiero agradecer esta tesis a Jaime. Esta última etapa no hubiese sido igual sin ti. Gracias por aguantarme los días que quiero ver el mundo arder, por decirme las cosas claras y “sacarme de mi pompa” cuando ha hecho falta o por sacar siempre un hueco cuando he necesitado desahogarme. Han sido muchos los momentos que he vivido contigo, tanto dentro como fuera de la universidad, y solamente puedo desearte lo mejor. Mucha suerte con tus peines, collares y demás “nano-joyas”, que como siempre te digo, espero que algún día me regales. Y aunque ahora te vas a quedar sin mis maravillosos cafés mañaneros, estoy segura que esa cabezonería tuya para que quede todo perfecto te hará llegar lejos en el mundo de la investigación.

Y no pueden estar fuera de estos agradecimientos toda la gente que sin tener (prácticamente) ni idea de que va esto de los óxidos semiconductores con “grafenos”, me han apoyado todo este tiempo. A mis amigos del cole (Arroyo, Corrales, Julián, Laura y Ricardo), por esas incontables noches en el *Irish* donde se olvidan todos los problemas de la semana. A Sara, porque aún en la distancia, siempre ha sido como tenerte a mi lado cuando te he necesitado. A mis “babosillas” (Ale, Eli y Bea), que después de cuatro años repitiéndoles la misma historia ya se saben esta tesis de principio a fin. A David (Sevi) y a JB, que ellos también están viviendo esta experiencia de hacer una tesis y saben lo necesarios que son los *afterwork*. A todos vosotros gracias por ayudarme a desconectar y a mantener la poca cordura que me quedaba.

Y por supuesto, agradezco esta tesis a mis padres, quienes desde el primer día que me surgió la oportunidad de realizarla se volcaron conmigo para seguir adelante con ella. Muchas gracias por vuestras constantes palabras de motivación, por transmitirme siempre que puedo lograr todo lo que me proponga, por echarme la bronca cuando he querido tirar la toalla y sobre todo por tratarme siempre como una princesa.

Agradezco a los proyectos MAT2015-65274-R (MINECO/FEDER), MAT2014-54372-R, MAT2016-81720-REDC (RED IMAGINE), por haber financiado este trabajo de investigación.

Índice

Resumen.....	i
Abstract.....	iii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 α -Fe ₂ O ₃	2
1.2 Cr ₂ O ₃	3
1.3 h-MoO ₃	5
1.4 Formas alotrópicas de carbono: grafito, grafeno y óxido de grafeno.....	6
1.5 Objetivos de la tesis.....	9
1.6 Organización de la memoria.....	11
1.7 Referencias.....	13
Capítulo 2. Técnicas Experimentales.....	15
2.1 Métodos de síntesis.....	15
2.1.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	15
2.1.1.1 Método de Brodie, Staudenmaier y Hummers.....	15
2.1.1.2 Método de Hummers modificado.....	16
2.1.2 Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos por el método de precipitación química.....	17
2.1.2.1 Síntesis de nanopartículas de α -Fe ₂ O ₃ (hematita).....	19
2.1.2.2 Síntesis de nanopartículas de Cr ₂ O ₃	20
2.1.2.3 Síntesis de microestructuras de h-MoO ₃	21
2.1.3 Síntesis de materiales compuestos (<i>composites</i>) de nanopartículas de óxidos metálicos con distintas formas alotrópicas de carbono.....	22
2.2 Técnicas de caracterización.....	23
2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	24
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	25
2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	27
2.2.4 Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	28
2.2.5 Espectroscopia Raman.....	29
2.2.6 Fotoluminiscencia.....	30
2.2.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	31

2.2.8 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	32
2.2.9 10 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	32
2.2.10 Espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS).....	33
2.2.11 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)....	35
2.2.12 Magnetómetro superconductor de interferencia cuántica (SQUID).....	35
2.2.13 Caracterización electroquímica.....	36
2.2.13.1 Preparación de los electrodos y ensamblado de la célula electroquímica.....	36
2.2.13.2 Ciclos de carga y descarga.....	37
2.2.13.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	38
2.3 Referencias.....	41
Capítulo 3. Caracterización de nanopartículas de hematita y sus <i>composites</i>.....	43
3.1 Introducción.....	43
3.2 Caracterización y estabilidad de hidróxidos de hierro.....	44
3.3 Caracterización de nanopartículas de hematita.....	56
3.4 Referencias.....	65
Capítulo 4. Caracterización magnética de nanopartículas de hematita y sus <i>composites</i>.....	67
4.1 Introducción.....	67
4.1.1 Superparamagnetismo.....	68
4.1.2 Vidrios de espín.....	68
4.2 Caracterización magnética.....	69
4.2.1 Curvas FC-ZFC y ciclos de histéresis.....	69
4.2.2 Susceptibilidad magnética AC.....	70
4.2.3 Memoria magnética y viscosidad.....	73
4.3 Referencias.....	76
Capítulo 5. Caracterización de nanopartículas de Cr_2O_3 y sus <i>composites</i>.....	77
5.1 Introducción.....	77
5.2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$: estabilidad y transformación en $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	78
5.3 Caracterización de nanopartículas de Cr_2O_3 y sus <i>composites</i> con grafito, grafeno y óxido de grafeno.....	82
5.4 Referencias.....	94

Capítulo 6. Caracterización magnética de nanopartículas de Cr_2O_3 y sus composites.....	97
6.1 Introducción.....	97
6.1.1 <i>Exchange Bias</i>	98
6.2 Caracterización magnética.....	99
6.2.1 Curvas FC-ZFC y ciclos de histéresis.....	99
6.2.2 Ciclos de histéresis FC.....	100
6.2.3 Discusión de resultados.....	106
6.3 Referencias.....	112
 Capítulo 7. Microestructuras de h-MoO₃: estabilidad y dopado.....	 115
7.1 Introducción.....	115
7.2 Estabilidad durante el proceso de síntesis.....	117
7.2.1 Ratios molares óptimas.....	117
7.2.2 Temperatura de síntesis.....	121
7.3 Transformación térmica.....	126
7.4 Transformación mediante irradiación láser.....	131
7.4.1 Irradiación con un láser rojo (633 nm).....	131
7.4.2 Irradiación con un láser UV (325 nm).....	135
7.5 Dopado con Eu.....	139
7.5.1 Activación óptica del Eu con un láser de 633 nm.....	141
7.5.2 Activación óptica del Eu con un láser de 325 nm.....	143
7.6 Referencias.....	146
 Capítulo 8. Caracterización de microestructuras de h-MoO₃ y sus composites....	 149
8.1 Introducción.....	149
8.2 Caracterización morfológica y estructural.....	150
8.3 Caracterización óptica.....	157
8.4 Referencias.....	159
 Capítulo 9. Aplicación en ánodos de baterías de ion litio.....	 161
9.1 Introducción.....	161
9.1.1 Conceptos básicos de una batería de ion litio.....	162
9.1.2 Materiales anódicos y reacciones de conversión.....	163

9.2 Caracterización electroquímica.....	164
9.2.1 α -Fe ₂ O ₃	164
9.2.2 Cr ₂ O ₃	168
9.2.3 h-MoO ₃	170
9.3 Evaluación de resultados.....	179
9.4 Referencias.....	180
Capítulo 10. Conclusiones.....	183

RESUMEN

Los óxidos semiconductores han generado un creciente interés en los últimos años, debido a sus interesantes propiedades físico-químicas y sus potenciales aplicaciones en el campo de la optoelectrónica, la catálisis y el almacenamiento de energía. También, ha crecido el interés en las propiedades magnéticas de estos materiales, debido, entre otros motivos, a sus prometedoras aplicaciones en dispositivos de almacenamiento magnético o en medicina. Mediante el control de la morfología, el tamaño, la introducción de dopantes y la síntesis de materiales compuestos (*composites*) basados en formas alotrópicas de carbono, dichas aplicaciones pueden mejorarse y otras nuevas desarrollarse. En el marco de esta tesis doctoral se ha investigado la síntesis de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Cr_2O_3 y microestructuras de h-MoO_3 , así como la fabricación de *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno, para conseguir mejorar sus propiedades de cara al desarrollo de aplicaciones en el campo de la optoelectrónica y el almacenamiento de energía en baterías de ion litio. Para ello se ha llevado a cabo una amplia y adecuada caracterización morfológica, estructural, óptica, magnética y electroquímica de todas las muestras.

El proceso de síntesis, tanto de los óxidos como de sus *composites*, se ha llevado a cabo mediante un método de precipitación química. Este es un método sencillo, que ofrece una alta reproducibilidad y permite obtener nano y microestructuras con morfología y tamaño controlados.

En el caso de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se obtuvieron nanopartículas esféricas con un tamaño promedio inferior a 10 nm y una alta calidad cristalina, tal como revela la caracterización morfológica y estructural. Además, en el caso de los *composites* se observó una distribución homogénea de las mismas sobre las láminas de grafito, grafeno y óxido de grafeno. Tanto las nanopartículas aisladas como sus *composites* presentan un comportamiento superparamagnético, con fuertes interacciones entre las nanopartículas constituyentes. Las medidas de memoria y viscosidad magnética realizadas evidenciaron un comportamiento magnético vítreo análogo al de un vidrio de espín (*spin-glass*), el cual ha sido observado por primera vez en este material.

Las nanopartículas de Cr_2O_3 presentan una morfología hexagonal-laminar, con tamaños medios comprendidos entre 28 y 45 nm y pocos nanómetros de espesor, y una alta calidad cristalina. Su dispersión sobre formas alotrópicas de carbono también da lugar a *composites* con distribuciones homogéneas. En el caso de los *composites* con grafito y óxido de grafeno, se ha observado la presencia de una interacción entre la superficie de las nanopartículas y la forma de carbono, lo que da lugar a un proceso de dopado y transferencia de carga en el grafito y en el GO, muy posiblemente acompañada de la formación de enlaces Cr-O-C. La caracterización magnética revela,

en todos los casos, la presencia de anisotropía de canje (*exchange bias*, *EB*), siendo precisamente en los *composites* con grafito y GO en los que este efecto se presenta de manera más acusada, alcanzándose valores de campo de *EB* de hasta 3200 Oe. Tales valores son más propios de heteroestructuras de láminas delgadas del tipo FM/AFM crecidas mediante técnicas más sofisticadas y en condiciones muy contraladas. Esto sugiere la posibilidad de conseguir la formación de una estructura de tipo AFM/FM entre las nanopartículas del óxido y las láminas del compuesto de carbono mediante un método de síntesis mucho más sencillo.

La obtención de h-MoO₃ y su estabilización están directamente relacionadas con la presencia de iones NH⁴⁺ y OH⁻ en su estructura, tal como evidencian los resultados obtenidos por XRD, SEM, Raman, XAS, XPS y FTIR. El método de síntesis por precipitación nos permite obtener *microrods* de h-MoO₃ con morfología hexagonal, con longitudes comprendidas entre 5-20 μm y anchuras entre 1-5 μm, dependiendo de la temperatura de síntesis. Además, se ha investigado por primera vez la posibilidad de dopar con tierras raras h-MoO₃ mediante implantación iónica, escogiéndose el Eu a tal objeto. Se ha podido comprobar, mediante mapas de Raman y PL, que al irradiar las muestras - tanto con un láser UV (325 nm) cómo con uno rojo (633 nm)- se puede conseguir una activación óptica local de los iones Eu³⁺. La posibilidad de inducir de forma selectiva y con gran resolución espacial la activación de la luminiscencia de iones implantados de tierras raras en la posición deseada de la muestra mediante irradiación láser, es de particular interés para el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos.

En el caso de los *composites* de h-MoO₃ con grafito, se observó que las *microrods* se depositan sobre las láminas del compuesto de carbono. Sin embargo, en el caso de los *composites* con grafeno y con GO, además de quedar depositados sobre las mismas, las láminas también recubren por completo las microestructuras. Este tipo de morfología se ha revelado idónea para el desarrollo de algunos dispositivos de almacenamiento de energía.

Finalmente, se han estudiado las propiedades electroquímicas como ánodos de baterías de ion litio de los tres óxidos (α-Fe₂O₃, Cr₂O₃, h-MoO₃) y sus *composites* con las distintas formas alotrópicas de carbono. Para ello se midieron curvas de carga/descarga ajustando la corriente a 1 A/g (equivalente a tiempos de ciclado de 1h de carga y 1h de descarga) y en un rango de tensiones de 3 a 0.01 V. En todos los casos se pudo observar como la presencia de la forma alotrópica de carbono mejora sustancialmente el comportamiento electroquímico. Los mejores resultados se obtuvieron en el caso del *composite* de α-Fe₂O₃ con grafito, el cual presenta una capacidad de carga específica de 530 mA.h/g al cabo de 100 ciclos frente a los 209 mA.h/g que presentaban las nanopartículas de α-Fe₂O₃; el *composite* de Cr₂O₃ con grafeno, el cual mejora la capacidad de carga de las nanopartículas aisladas de 144

mA.h/g a 414 mA.h/g transcurridos 100 ciclos y los *composites* de h-MoO₃ con grafeno y GO los cuales presentan capacidades de carga específicas superiores a 600 mA.h/g transcurridos más de 120 ciclos.

ABSTRACT

Semiconductor oxides have been receiving increasing attention in the past few years due to their interesting physicochemical and potential applications in the fields of optoelectronics, catalysis and energy storage. At the same time, there is an increasing interest in the magnetic properties of these materials, due, among other reasons, to their promising applications in magnetic storage devices or in medicine. Development and improvement of such applications can be achieved by controlling morphology, grain size, doping or by the synthesis of composites based on allotropic forms of carbon. Throughout this doctoral thesis, the synthesis of nanoparticles of α -Fe₂O₃ and Cr₂O₃ and microstructures of h-MoO₃ and their composites with graphite, graphene and graphite oxide, have been investigated in order to improve their properties and foster the development of applications in the fields of optoelectronics and energy storage in lithium-ion batteries. For this purpose, a broad and adequate morphological, structural, optical, magnetic and electrochemical characterization of all the samples has been carried out.

The synthesis process of both the oxides and their composites has been carried out by means of a chemical precipitation method. This is a convenient method that offers high reproducibility and allows obtaining of nano and microstructures with controlled morphology and size.

In the case of α -Fe₂O₃ -based materials, spherical nanoparticles were obtained with an average size below 10 nm and a high crystalline quality, as revealed by the morphological and structural characterization. Moreover, in the case of composites, a homogeneous distribution was observed on graphite, graphene and graphite oxide sheets. Both the individual nanoparticles and their composites show superparamagnetic behaviour, with strong interactions between the constituting nanoparticles. Memory and magnetic viscosity measurements evidenced a vitreous magnetic behaviour similar to that of spin-glasses, which has been observed for the first time in this material.

Cr₂O₃ nanoparticles present a hexagonal-laminar morphology, with average sizes between 28 and 45 nm and few nanometers of thickness, as well as a high crystalline quality. Its dispersion on allotropic carbon forms also gives rise to composites with a homogeneous distribution. In the case of composites with graphite and graphene oxide, an interaction between the surface of the nanoparticles and the carbon form has been found, resulting in a doping and charge transfer process in graphite and GO as well as in the formation of Cr-O-C bonds. The magnetic characterization reveals, in all cases, the presence of exchange bias (EB). Precisely, composites with graphite and GO show the highest EB field values, reaching up to 3200 Oe. Such high values are

more often found in FM/AFM thin films and heterostructures grown through more sophisticated techniques and under very controlled conditions. This suggests the possibility of achieving the formation of an AFM/FM structure between the oxide nanoparticles and the carbon compound sheets by means of a much simpler synthesis method.

It has been observed by XRD, SEM, Raman, XAS, XPS and FTIR that the obtaining of h-MoO₃ and its stabilization is directly related to the presence of NH₄⁺ and OH⁻ ions in the crystal structure of this oxide. The precipitation synthesis method allows us to obtain microrods of h-MoO₃ with hexagonal morphology, lengths between 5-20 μm and widths about 1-5 μm, depending on the synthesis temperature. In addition, the possibility of doping h-MoO₃ with rare earths, precisely Eu, by means of ionic implantation, has been investigated for the first time. Raman and PL maps reveal that laser irradiation with both a UV (325 nm) and red (633 nm) laser is able to achieve a local optical activation of the implanted Eu³⁺ ions. The ability to selectively induce the activation of the luminescence of rare earth ions implanted in metal oxides with high spatial resolution is of particular interest for the development of new optoelectronic devices.

In the case of h-MoO₃ composites with graphite, it was observed that the microrods lay on the sheets of the carbon compound. However, in the case of composites with graphite and GO, in addition to being laid on them, the sheets also coat the microstructures completely. This type of morphology has been proved to be optimal for the development of energy storage devices.

Finally, the electrochemical properties of the three oxides (α-Fe₂O₃, Cr₂O₃, h-MoO₃) and their composites with the different allotropic carbon forms have been studied as anodes for lithium ion batteries. With this aim, charge/discharge curves were measured by adjusting the current to 1 A/g (equivalent to cycle times of 1h charge and 1h discharge) and in a range of voltages from 3 to 0.01 V. In all cases, the presence of the allotropic form of carbon improved substantially the electrochemical behaviour of the bare oxide nanoparticles or microstructures. The best results were obtained in the case of the composite of α-Fe₂O₃ nanoparticles with graphite, which presents a specific capacity of 530 mA.h/g after 100 cycles as compared with the 209 mA.h/g shown by bare α-Fe₂O₃ nanoparticles. The composite of Cr₂O₃ with graphene improves the 144 mA.h/g capacity shown by the isolated nanoparticles to 414 mA.h/g after 100 cycles. Finally, the h-MoO₃ composites with graphene and GO show excellent specific capacities exceeding 600 mA.h/g after more than 120 cycles.

- INTRODUCCIÓN -

Capítulo 1

Motivada por el auge de la nanotecnología, la investigación en diferentes tipos de nanomateriales, tales como nanopartículas (0D), nanohilos (1D) o materiales bidimensionales (2D) ha ido creciendo en los últimos años. La reducida dimensionalidad da lugar a la aparición de nuevas propiedades físicas y químicas, como puede ser el superparamagnetismo en las nanopartículas o nuevas propiedades luminiscentes, que son de gran interés desde el punto de vista de las aplicaciones ^{1,2}. Estos nanomateriales son, cada vez más, elementos constituyentes indispensables en dispositivos electrónicos, láseres, baterías de ion Li o sensores ^{3,4}. Dentro del ámbito de los nanomateriales, son especialmente relevantes las nanoestructuras de óxidos semiconductores de metales de transición. Sus aplicaciones se basan en dos características estructurales: la presencia de cationes con diferentes estados de valencia y una deficiencia variable de oxígeno debida a la existencia de vacantes aniónicas. El control de estos aspectos permite modificar las propiedades químicas y físicas del material, facilitando su integración en dispositivos. Entre estos óxidos se encuentran el α -Fe₂O₃ (hematita), el Cr₂O₃ y el MoO₃, los cuales serán objeto de estudio de este trabajo de investigación.

Muy recientemente, se ha demostrado que la combinación de tales óxidos con formas alotrópicas de carbono y sus derivados (grafeno, grafito, óxido de grafeno, etc.), da lugar a una familia de materiales compuestos (*composites*) con aplicaciones muy prometedoras. En concreto, favorecen la actividad fotocatalítica, aumentan la eficiencia de células solares e incrementan la ciclabilidad y capacidad de baterías de ion Li, respecto a las prestaciones de electrodos que sólo incluyen nanopartículas aisladas ⁵. Para el adecuado avance de esta área, es necesario utilizar nuevas técnicas que permitan analizar a escala reducida la morfología y propiedades de tales nanoestructuras y sus respectivos *composites*. Además, resulta indispensable desarrollar nuevos métodos de síntesis, que permitan obtener nanoestructuras de una manera controlada y reproducible.

1.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Los óxidos de hierro son una de las familias de óxidos metálicos de transición más importantes y estudiadas, dada la abundancia de sus componentes y su baja toxicidad. En concreto, existen cuatro polimorfos del Fe_2O_3 (también conocido como óxido de hierro (III)): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, siendo el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mineralógicamente conocido como *hematita*, el óxido de hierro más estable ⁶⁻⁸.

El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ masivo se caracteriza por ser un semiconductor tipo *n* que presenta una intervalo de energías prohibidas (*gap*) de 2.1 eV. Cuando disminuimos su tamaño a la escala nanométrica el *gap* puede aumentar, aunque las correspondientes energías se mantienen siempre en el rango espectral del visible ⁹. Su estructura cristalina es la misma que la del Al_2O_3 , conocida como corindón ⁶. Este tipo de estructura presenta una celda unidad hexagonal compacta (*hcp*) con parámetros de red $a = 5.03 \text{ \AA}$ y $c = 13.75 \text{ \AA}$ y grupo espacial $R\bar{3}c$. Se puede describir como un empaquetamiento hexagonal constituido por octaedros de FeO_6 (un átomo de Fe central rodeado por 6 átomos de oxígeno), donde dos tercios de las posiciones octaédricas están ocupadas por los iones de Fe (III). Cada octaedro comparte vértices (oxígenos) con otros tres octaedros vecinos en el mismo plano y una de sus caras con otro octaedro en un plano adyacente, a lo largo del eje *c* (Figura 1.1). Esto último crea una distorsión en la subred, ya que los átomos de Fe que se encuentran en octaedros con caras compartidas se repelen entre sí, haciendo que los cationes se desplacen hacia las caras no compartidas. Esto da lugar a octaedros trigonalmente distorsionados, donde las distancias O-O en los planos compartidos es menor que la distancia en las caras que no son compartidas (Figura 1.1) ⁶. Este tipo de empaquetamiento y acoplamiento Fe-O-Fe es el que dará lugar a las propiedades magnéticas de la hematita.

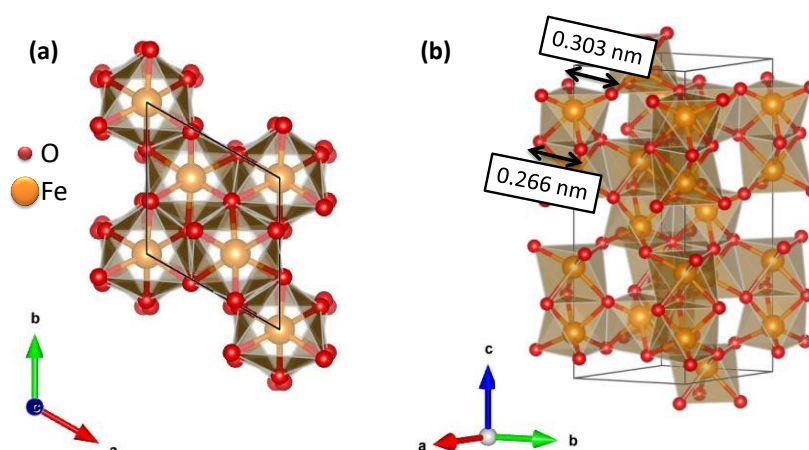


Figura 1.1. Celda unidad del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) visualizada a lo largo del eje *c* y b) observada perpendicularmente a largo de los tres ejes, donde se puede observar el empaquetamiento entre los octaedros de FeO_6 y la distorsión de estos debida a la variación de la distancia entre oxígenos, dependiendo de su posición en la cara del octaedro.

Una de las principales características de la hematita reside en sus inusuales propiedades magnéticas, ya que este material presenta dos transiciones magnéticas en función de la temperatura. A una temperatura menor de 260 K observamos que su comportamiento es el de un material antiferromagnético ideal, pero cuando aumentamos la temperatura por encima de los 260 K, observamos que presenta un pequeño momento ferromagnético. Esto se debe a que los spines de las subredes quedan ligeramente (5°) desalineados (*spin canting*), haciendo que el sistema se comporte como ferromagnético débil. Esta transición es conocida como transición de Morin. Finalmente, por encima de 960 K (temperatura de Néel) observamos un comportamiento paramagnético, como se espera en los materiales antiferromagnéticos. Cabe destacar que la temperatura a la que ocurre la transición de Morin depende muy sensiblemente de diversos factores, tales como el tamaño de partícula, defectos o impurezas en la red^{6-8,10}.

Una de las ventajas de trabajar con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es que es el producto final en el que se transforman o se descomponen la gran mayoría de óxidos de hierro (II) y de hierro (III). Esto facilita su síntesis y ha permitido estudiar sus potenciales aplicaciones en diversos campos, tales como catálisis, almacenamiento de energía o sensado de gases¹¹⁻¹³.

1.2 Cr_2O_3 .

El cromo se presenta en la naturaleza con un amplio número de estados de oxidación (Cr^{n+} con $n = 2, 3, 4, 5$ y 6). Esto da lugar a una extensa familia de óxidos de cromo con distintas estructuras. Dentro de esta familia destacan el Cr_2O_3 (también conocido como óxido de cromo (III) o $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) y el CrO_3 (óxido de cromo (VI)). Además, dentro de esta familia, aparecen otros óxidos más inestables, tales como CrO_2 ($n=4$), CrO ($n=2$) ó Cr_2O_5 ($n=5$), los cuales raramente se presentan aislados sino en conjunto con otros óxidos con estados de oxidación mixtos¹⁴⁻¹⁶. El Cr_2O_3 es el óxido de cromo más estable en la naturaleza (dónde se presenta en forma del mineral conocido como *eskolaita*) y posee también una baja toxicidad, al contrario que el CrO_3 , cuyo carácter cancerígeno está bien establecido^{17,18}.

El Cr_2O_3 es un semiconductor que destaca por su ancho *gap* ($E_{\text{gap}} \sim 3\text{eV}$), el cual se presenta en forma de semiconductor de tipo *p* en condiciones normales y tipo *n* cuando se encuentra en atmósferas deficientes en oxígeno^{15,19,20}. Esto le hace un material muy interesante para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, tales como dispositivos de almacenamiento óptico²⁰. El óxido de cromo, al igual que el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cristaliza con una estructura tipo corindón (descrita anteriormente), con celda unidad hexagonal, grupo espacial $R\bar{3}c$ y parámetros de red $a = 4.95 \text{ \AA}$ y $c = 13.57 \text{ \AA}$ (Figura 1.2)^{16,19}.

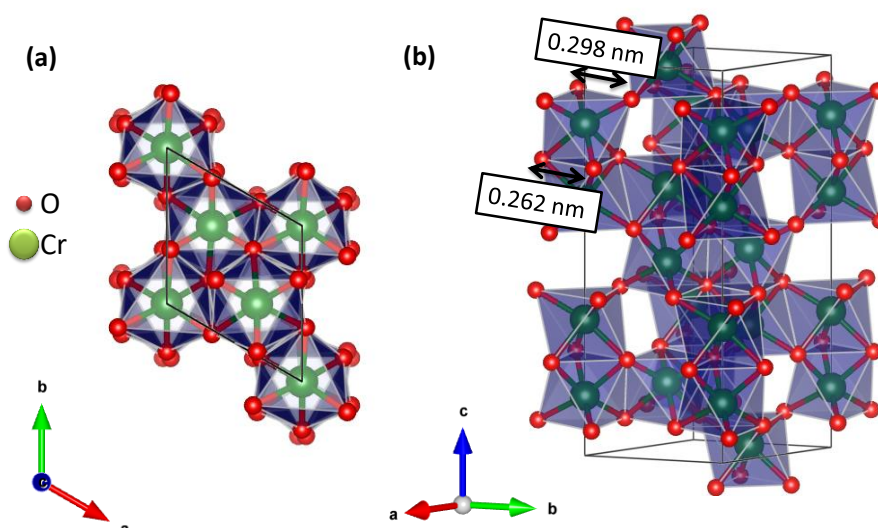


Figura 1.2. Celda unidad del Cr_2O_3 (a) visualizada a lo largo del eje c y (b) observada perpendicularmente a largo de los tres ejes, donde se puede observar el empaquetamiento entre los octaedros de CrO_6 y la distorsión de estos debida a la variación de la distancia entre oxígenos dependiendo de su posición en la cara del octaedro.

Al igual que sucede con el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, despiertan interés las propiedades magnéticas del Cr_2O_3 . El Cr_2O_3 , *a priori*, presenta un comportamiento antiferromagnético debido a su estructura tipo corindón. Por debajo de su temperatura de Néel (~ 310 K) los espines de Cr^{3+} se alinean de la forma $(+--)$ a lo largo del eje c (correspondiente a su eje fácil de magnetización)¹⁶. Esto se ha podido comprobar experimentalmente en Cr_2O_3 masivo, el cual presenta una magnetización neta muy próxima a cero sin campo aplicado y una resistencia muy alta a magnetizarse con campo aplicado²¹. Sin embargo, cada vez son más numerosos los estudios sobre la observación de ferromagnetismo débil al disminuir el tamaño de partícula a la escala nanométrica²². Néel ya predijo este tipo de fenómeno, ya que al disminuir el tamaño de partícula, los espines de los átomos de la superficie quedan descompensados, dando lugar a la existencia de un pequeño orden magnético. Este fenómeno está siendo cada vez más estudiado y se ha abierto, de hecho, una amplia línea de investigación sobre la descompensación de espines de los átomos de la superficie y su posible aprovechamiento en ciertos dispositivos²³. La gran ventaja de este fenómeno reside en la importancia que gana la superficie al trabajar en la escala nano (alta relación superficie/volumen), ya que el efecto cada vez se hará más notable. De este modo, se puede conseguir un acoplamiento ferro/antiferro (FM/AFM) entre la superficie de las nanopartículas de Cr_2O_3 con su núcleo, dando lugar a una anisotropía de canje, (*exchange bias*). El control de este fenómeno hace del Cr_2O_3 un candidato perfecto para el desarrollo de nuevos dispositivos en el campo de la espintrónica, tales como las memorias magnéticas^{16,24}.

La alta relación superficie/volumen que presentan las nanopartículas de óxido de cromo, combinada con sus notables propiedades físico-químicas (alta conductividad,

alta resistencia al desgaste y a la corrosión), han despertado también el interés de su estudio para otras aplicaciones, en especial su uso como pigmentos y recubrimientos, aunque también se han estudiado sus potenciales aplicaciones en catálisis, almacenamiento de energía en baterías de Li o en sensado de gases ²⁵.

1.3 h-MoO₃.

El trióxido de molibdeno (MoO₃) es un óxido cuya estructura cristalina es muy dependiente de la ruta de síntesis utilizada. En concreto, se conocen 5 polimorfos. La fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente es la fase ortorrómbica α -MoO₃. El resto de fases son fases metaestables y se conocen como β -MoO₃, β' -MoO₃ y ε -MoO₃, con estructura monoclinica y h-MoO₃, con estructura hexagonal ^{26,27}. En los últimos años, la fase hexagonal ha despertado gran interés ya que, aunque se conoce desde hace más de cien años, no ha sido hasta los últimos diez cuando se han empezado a observar sus potenciales aplicaciones. Estas se fundamentan en sus propiedades electroquímicas, electrónicas y catalíticas ^{28,29}, las cuales residen principalmente en su comportamiento como semiconductor 1D y su estructura cristalina tipo túnel ²⁶.

El h-MoO₃ es un semiconductor tipo *n* que presenta un intervalo de energía prohibida comprendido entre 2.8 y 3.0 eV, correspondiente, por tanto, al rango visible ²⁸. El material cristaliza en el sistema hexagonal con grupo espacial P 6₃/m y parámetros de red $a = 10.52 \text{ \AA}$ y $c = 3.72 \text{ \AA}$ y un volumen aproximado de celda unidad de 360 \AA^3 . Aunque existe cierta controversia acerca de la composición química y el modelo estructural de esta fase, la descripción general de la misma se basa en cadenas octaédricas de MoO₆, es decir, un átomo de molibdeno central rodeado por seis oxígenos con empaquetamiento hexagonal. Este tipo de empaquetamiento da lugar a la aparición de túneles unidimensionales a lo largo del eje *c* de aproximadamente 3 \AA de radio ²⁷, como se puede observar en la Figura 1.3. Se ha demostrado que para que aparezca este tipo de empaquetamiento, durante la nucleación de los octaedros es necesaria la presencia de cationes [NH₄]⁺ e iones [OH]⁻ para estabilizar la estructura hexagonal. De hecho, mediante la interacción electrostática de estos con los bordes (eje *c*) y vértices (eje *a*) se dirige la cristalización hacia este tipo de empaquetamiento ^{28,29}. En el momento que se eliminan estos cationes e iones de la estructura, se da lugar a una transformación de la fase hexagonal en la fase estable α -MoO₃, cambiando su estructura cristalina a ortorrómbica (Figura 1.3.3). Es por ello que nos podemos referir al h-MoO₃ como MoO₃[NH₄]_x[OH]_y.

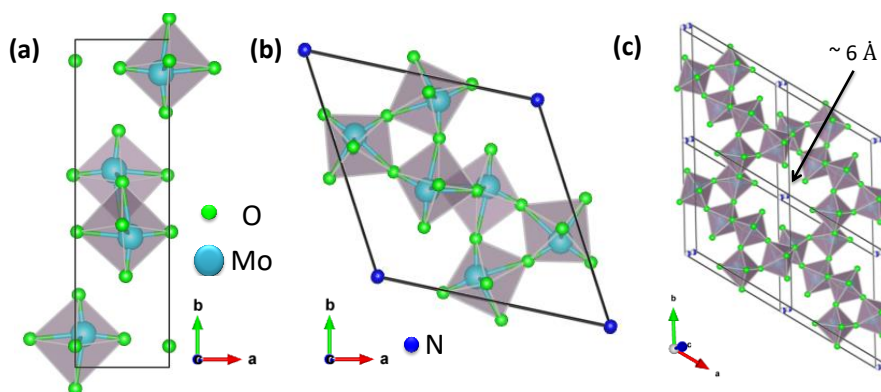


Figura 1.3. (a) Celda unidad de la fase α - MoO_3 a lo largo del eje c . (b) Celda unidad del h - MoO_3 a lo largo del eje c . (c) Estructura de h - MoO_3 extendida, donde se pueden observar los canales a lo largo del eje c donde se sitúan los grupos NH_4^+ y OH^- .

Debido a su metaestabilidad, esta fase ha sido poco estudiada, pero cada vez son más los trabajos que demuestran que presenta propiedades mejoradas respecto a la fase estable α - MoO_3 . Este material es, de hecho, un potencial candidato para su aplicación en dispositivos fotocromáticos, fotocatalíticos y electroquímicos^{29–32}.

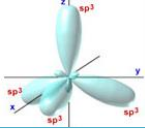
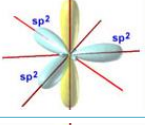
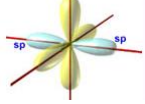
1.4 Formas alotrópicas de carbono: grafito, grafeno y óxido de grafeno.

El carbono es uno de los elementos de la tabla periódica que más interés despierta, ya que posee una estructura electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) capaz de hibridarse en distintas formas: sp , sp^2 y sp^3 (Tabla I). Se trata, en verdad, de uno de los elementos con más formas alotrópicas conocidas: el grafito y el diamante (estructura 3D), el grafeno (2D), los nanotubos de carbono (1D) y los fullerenos (0D). En concreto, la forma más común y abundante en la que se presenta el carbono en la naturaleza es el grafito³³. Dentro del grafito también podemos encontrar dos formas alotrópicas diferentes; el grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente estable, y el romboédrico, que es una forma termodinámicamente inestable y mucho menos abundante³⁴.

El grafito consiste en monocapas de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Dichas monocapas están constituidas por el empaquetamiento 2D de los átomos de carbono en una red cristalina en forma de panal de abeja (anillos hexagonales unidos entre sí por enlaces covalentes), como puede verse en la Figura 1.4. Son estas monocapas aisladas las que se conocen como grafeno. En esta configuración, tres orbitales σ se distribuyen de forma trigonal plana a lo largo de la red y son los responsables de la robustez de la estructura. El electrón restante queda en el orbital p_z , disponible para formar enlaces π . La presencia de estos electrones deslocalizados explica la alta conductividad del grafeno y grafito en la dirección paralela a las monocapas (“en el plano”). Como cada átomo tiene un electrón extra en el orbital p , aparece una banda π

medio llena, por la cual los electrones se pueden mover libremente y por tanto desplazarse la carga de un lado a otro de la monocapa. En el caso del grafito hexagonal, la distancia entre dos átomos vecinos es de 1.421 Å y los parámetros de red son $a = 2.641$ Å y $c = 6.708$ Å, siendo la separación entre capas $c/2$ y perteneciendo al grupo espacial $P 6_3/mmc$ ^{34–36}. Las monocapas se unirán entre sí mediante fuerzas de Van de Waals e interacción entre los enlaces π deslocalizados. Es esta interacción entre capas la que hace que el grafito pierda conductividad en la dirección perpendicular a las monocapas³⁶.

Tabla I. Descripción de la geometría molecular en función de la hibridación de los átomos de carbono.

Tipo de Hibridación	Orbitales que se hibridan	Geometría molecular	Ángulo de enlace	Imagen de la geometría
sp^3	s, p_x, p_y, p_z	Tetraédrica	$109,5^\circ$	
sp^2	s, p_x, p_y	Trigonal plana	120°	
sp	s, p_x	Lineal	180°	

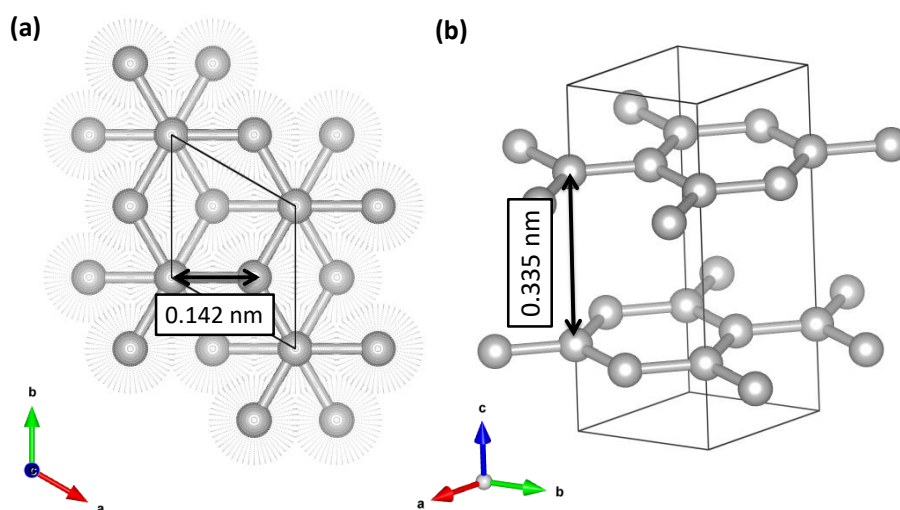


Figura 1.4. Celda unidad del grafito hexagonal (a) visualizada a lo largo del eje c y (b) visualizada en la dirección perpendicular a los tres ejes.

La alta conductividad que presenta el grafito en la dirección paralela a las monocapas de carbono ($\sim 10^4$ S/cm)³⁷, junto con su baja densidad y su bajo coste, le han colocado

en el punto de mira para el desarrollo de materiales compuestos con óxidos semiconductores. Sin embargo, el espacio interplanar entre las capas de grafito (~ 0.34 nm) no es lo suficientemente grande para intercalar otras moléculas o especies inorgánicas. Es por ello que se empezaron a buscar otras estrategias para mejorar dichos materiales compuestos, potenciándose tanto el uso del grafeno como el de las modificaciones químico-estructurales del grafito, dando lugar a la aparición del óxido de grafito u óxido de grafeno, en función del número de capas que presente.

El grafeno presenta nuevas y mejoradas propiedades sobre el grafito, como es el aumento de la conductividad en dirección perpendicular a la monocapa, la alta movilidad de portadores de carga y su alta relación superficie/volumen. Es en especial esta alta relación superficie/volumen la que le hace actuar como un material muy absorbente. En el caso de combinarlo con nanopartículas este efecto se magnifica, ya que estas a su vez presentan una alta tensión superficial y atracción electroestática, lo cual facilita la síntesis de materiales compuestos ³⁸. En los últimos años, se han comenzado a desarrollar las potenciales aplicaciones de este tipo de *composites* en el desarrollo de materiales para el almacenamiento de energía, aplicaciones catalíticas y fotovoltaicas ³⁹⁻⁴¹.

Por otro lado, también ha comenzado a investigarse la síntesis de *composites* con formas derivadas del grafito o del grafeno, en concreto la que se conoce como óxido de grafeno (GO). El GO es un nuevo tipo de macromolécula no estequiométrica que se basa en la funcionalización de las monocapas de grafeno con grupos oxigenados. Aunque la estructura química del GO aún no se encuentra bien definida (Figura 1.5), sí se ha podido observar que la presencia de defectos en la red de carbonos y la presencia de dichos grupos oxigenados favorecen la nucleación de nanopartículas en su superficie ³⁸. Además, la presencia de estos grupos oxigenados confiere al óxido de grafeno un fuerte carácter hidrofílico, lo que permite intercalar moléculas de agua entre las monocapas de grafeno y, por tanto, aumentar la distancia entre ellas. Este carácter hidrófilo le permite localizar nanopartículas entre sus monocapas e incluso exfoliarse por completo cuando tenemos el compuesto en disolución acuosa ⁴². Además, otra gran ventaja del óxido de grafeno es la posibilidad de cambiar su carácter conductor en función de su grado de oxidación, pudiendo pasar de comportarse como un metal (muy poco oxidado), a un semiconductor o incluso un aislante ⁴³. Cabe destacar que los valores de conductividad observados en el GO son inferiores a los del grafeno o el grafito, lo que se debe a la pérdida de los electrones deslocalizados en la banda π ligada a la funcionalización con los grupos oxigenados.

Al igual que los *composites* con grafeno, también podemos encontrar un amplio estudio sobre las potenciales aplicaciones de los *composites* basados en GO, donde destacan las relacionadas con el almacenamiento de energía y las catalíticas ⁴⁴.

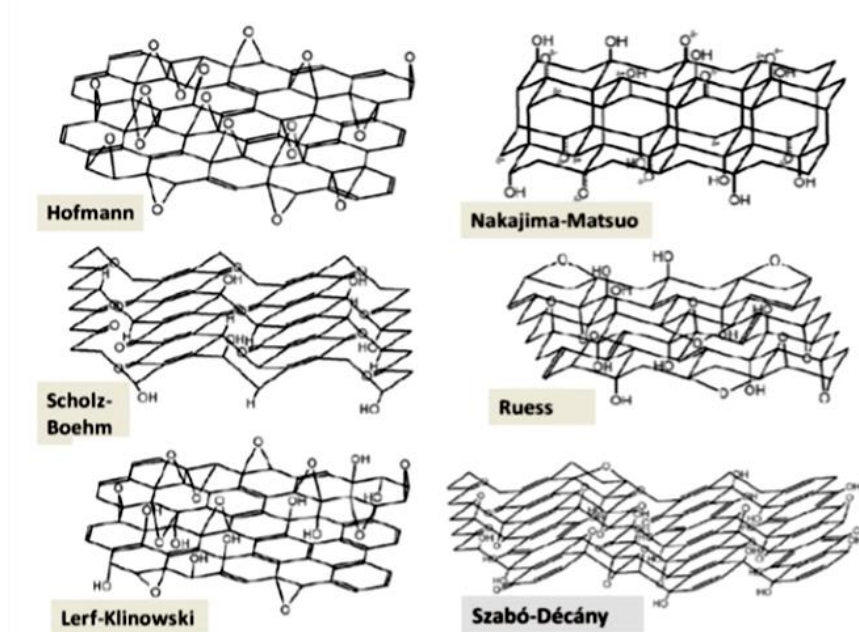


Figura 1.5. Distintos modelos estructurales propuestos para el GO ⁴².

1.5 Objetivos de la tesis.

En el marco anteriormente descrito, los objetivos de este proyecto de tesis son:

1. Síntesis de nanopartículas de composición A_2O_3 ($A=Fe$ ó Cr) y microestructuras de $h-MoO_3$.

El principal problema para preparar sistemas de varios componentes, como los óxidos que se pretende obtener, es conseguir mezclas de partida con una composición bien definida y homogénea. Normalmente, se recurre a rutas de síntesis por vía húmeda - que permiten obtener precursores de composición homogénea a nivel atómico - capaces de reducir sustancialmente los caminos de difusión, permitiendo trabajar a menores temperaturas. Estos métodos permiten, a su vez, la obtención de tamaños de partícula menores y más homogéneos. Teniendo en cuenta estas ideas, en este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de los óxidos mencionados en este primer objetivo mediante un método químico de precipitación que asegura la homogeneidad composicional y morfológica de los materiales obtenidos. El control de estos aspectos es fundamental para la optimización de las propiedades físicas de interés.

2. Síntesis de *composites* de las nanopartículas y microestructuras anteriores con grafeno, grafito y óxido de grafeno.

Para obtener los *composites*, se adaptó la ruta de síntesis para poder agregar las formas alotrópicas de carbono durante la formación de las nanopartículas. Además, se

buscó que esta nueva ruta no alterase la composición y estructura de las nanopartículas finales y nos permitiese obtener una distribución lo más uniforme posible de todos los componentes.

3. Caracterización morfológica, estructural, composicional, óptica y magnética de las muestras obtenidas.

Una amplia y adecuada caracterización de las nanoestructuras es esencial para perfeccionar las rutas de síntesis, comprender la interacción entre las nanopartículas y el compuesto de carbono y la posible formación de enlaces entre los mismos, así como para optimizar sus propiedades físicas de cara a potenciales aplicaciones. La caracterización morfológica y estructural se ha efectuado mediante difracción de rayos X, microscopías electrónicas de barrido (SEM) y transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia micro-Raman y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La composición química se ha analizado mediante microanálisis de rayos X (EDS) y la estabilidad térmica se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico (TGA). Esta caracterización fue completada mediante medidas de fotoemisión y absorción de rayos X en los sincrotrones Elettra de Trieste (línea BACH) y ESRF de Grenoble (Spline línea A). Las propiedades ópticas se investigaron mediante fotoluminiscencia (PL), mientras que las propiedades magnéticas se estudiaron mediante magnetometría SQUID.

4. Exploración de posibles aplicaciones tanto para dispositivos optoelectrónicos como en sistemas de almacenamiento de energía.

Por un lado, se ha investigado la viabilidad de la implantación iónica como método de dopado de las microestructuras de h-MoO_3 con tierras raras de cara a su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos, escogiéndose el Eu como elemento para comprobar esta posibilidad. La irradiación láser en un microscopio confocal se revela como una técnica capaz de inducir la activación óptica del dopante de manera controlada y en la zona seleccionada de la muestra.

Finalmente, se han explorado las potenciales aplicaciones de todos nuestros materiales como ánodos de baterías de ion litio. Para ello se han estudiado sus propiedades electroquímicas mediante ciclos de carga-descarga a corriente continua y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

1.6 Organización de la memoria.

El análisis y la discusión de los principales resultados obtenidos en este trabajo se ha organizado en 10 capítulos, descritos a continuación:

- **Capítulo 1:** En este primer capítulo se ha realizado una introducción sobre las principales propiedades físico-químicas y las aplicaciones de los óxidos estudiados en esta tesis (α -Fe₂O₃, Cr₂O₃ y h-MoO₃). Además, se justifica el creciente interés que presenta el desarrollo de materiales compuestos (*composites*) de óxidos semiconductores con formas alotrópicas de carbono. En la última parte de este capítulo se exponen los principales objetivos y la organización de la tesis.
- **Capítulo 2:** Este capítulo se divide en dos partes. En la primera, se describen las rutas de síntesis empleadas para la preparación de las distintas muestras estudiadas. En la segunda parte, se detallan las técnicas de caracterización empleadas, incluyendo una breve explicación de los fundamentos físicos que las sustentan y las condiciones de medida usadas en cada caso.
- **Capítulos 3 y 4:** Estos capítulos están dedicados al estudio de las nanopartículas de α -Fe₂O₃ y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno.
 - En el tercer capítulo se estudia en profundidad la estabilidad y la transformación de los precursores obtenidos en las diferentes etapas del proceso de síntesis hasta la obtención de las muestras finales. Además, se describen los resultados obtenidos de la caracterización química, estructural y morfológica de las nanopartículas y *composites* obtenidos.
 - El cuarto capítulo se centra en la caracterización magnética de las muestras.
- **Capítulos 5 y 6:** Estos capítulos se centran en el estudio de las nanopartículas de Cr₂O₃ y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno.
 - En el quinto capítulo se exponen los resultados obtenidos de la caracterización morfológica, estructural y composicional tanto de las muestras obtenidas, como del precipitado obtenido antes del tratamiento térmico.
 - En el sexto capítulo se realiza un estudio detallado de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas, en particular del fenómeno de *exchange bias*, correlacionándolas con sus características estructurales, composicionales y electrónicas.
- **Capítulos 7 y 8:** Estos capítulos se centran en el estudio de las microestructuras de h-MoO₃, no dopadas y dopadas con Eu mediante implantación iónica, así como de los *composites* de las muestras no dopadas con grafito, grafeno y óxido de grafeno.

- En el séptimo capítulo se estudia en profundidad la estabilidad térmica y composicional del h-MoO_3 . Por un lado, se disciernen los parámetros críticos para su obtención en la ruta de síntesis empleada y por otro lado se investiga su estabilidad química y térmica. Además, se realiza una caracterización detallada de las propiedades estructurales, morfológicas, químicas y ópticas de este material. Por otro lado, se estudia la posibilidad de dopar las microestructuras de h-MoO_3 con europio mediante implantación iónica. Se analizan los cambios morfológicos, estructurales y composicionales asociados a la implantación y a los posteriores tratamientos térmicos a los que se someten las muestras con objeto de activar ópticamente el dopante. Asimismo, se investiga dicha activación óptica del Eu^{3+} mediante irradiación láser localizada y las transformaciones estructurales que conlleva.
- En el octavo capítulo se exponen los resultados obtenidos de la caracterización de las microestructuras de h-MoO_3 y sus *composites*.
- **Capítulo 9:** En este capítulo se muestran los resultados de la investigación de las propiedades electroquímicas de los distintos materiales obtenidos en esta tesis para su implementación como ánodos de baterías de ion litio.
- **Capítulo 10:** En el último capítulo se exponen las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados experimentales obtenidos a lo largo de esta tesis.

1.7 Referencias.

1. Son, Y. *et al.* Quantum Confinement and Its Related Effects on the Critical Size of GeO₂ Nanoparticles Anodes for Lithium Batteries. *Nano Lett.* **14**, 1005–1010 (2014).
2. Wang, J. *et al.* Time-Gated Imaging of Latent Fingerprints and Specific Visualization of Protein Secretions via Molecular Recognition. *Anal. Chem.* **89**, 12764–12770 (2017).
3. Li, Y., Qian, F., Xiang, J. & Lieber, C. M. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Mater. Today* **9**, 18–27 (2006).
4. Qi, W. *et al.* Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives. *J. Mater. Chem. A* **5**, 19521–19540 (2017).
5. Sun, W. & Wang, Y. Graphene-based nanocomposite anodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale* **6**, 11528–11552 (2014).
6. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co (2003). doi:10.1002/3527602097
7. MacHala, L., Tuček, J. & Zbořil, R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chem. Mater.* **23**, 3255–3272 (2011).
8. Zboril, R., Mashlan, M. & Petridis, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. *Chem. Mater.* **14**, 969–982 (2002).
9. Mallick, P. & Dash, B. N. X-ray Diffraction and UV-Visible Characterizations of α -Fe₂O₃ Nanoparticles Annealed at Different Temperature. *Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 130–134 (2013).
10. Artman, J. O., Murphy, J. C. & Foner, S. Magnetic Anisotropy in Antiferromagnetic Corundum-Type Sesquioxides. *Phys. Rev.* **138**, A912–A917 (1965).
11. Mirzaei, A. *et al.* A comparative study on the electrical and gas sensing properties of thick films prepared with synthesized nano-sized and commercial micro-sized Fe₂O₃ powders. 265–274 (2017).
12. Mishra, M. & Chun, D. M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **498**, 126–141 (2015).
13. Zheng, X. & Li, J. A review of research on hematite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*. **20**, 1651–1663 (2014).
14. Weckhuysen, B. M., Wachs, I. E. & Schoonheydt, R. a. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides. *Chem Rev* **96**, 3327–3350 ST–Surface Chemistry and Spectroscopy (1996).
15. Abdullah, M. M., Rajab, F. M. & Al-Abbas, S. M. Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures: Evaluation of its dielectric properties. *AIP Adv.* **4**, (2014).
16. Tüysüz, H. *et al.* A Crystal Structure Analysis and Magnetic Investigation on Highly Ordered Mesoporous Cr₂O₃. *Inorg. Chem.* **51**, 11745–11752 (2012).
17. Chromium Trioxide ACS, CAS-No 1333-82-0, LabChem Inc, USA (2012) <http://www.labchem.com/tools/msds/msds/LC13090.pdf>.
18. Chromium (III) oxide, CAS-No 1308-38-9, Roth GmbH, Germany (2016) https://www.carlroth.com/downloads/sdb/en/4/SDB_4498_AU_EN.pdf.
19. Lebreau, F., Islam, M. M., Diawara, B. & Marcus, P. Structural, magnetic, electronic, defect, and diffusion properties of Cr₂O₃: A DFT+ U study. *J. Phys. Chem. C* **118**, 18133–18145 (2014).
20. Cao, H., Qiu, X., Liang, Y., Zhao, M. & Zhu, Q. Sol-gel synthesis and photoluminescence of p-type semiconductor Cr₂O₃ nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 2–5 (2006).
21. Corliss, L. M., Hastings, J. M., Nathans, R. & Shirane, G. Magnetic structure of Cr₂O₃. *J. Appl. Phys.* **36**, 1099–1100 (1965).
22. Ba, M. & Carlos, V. Magnetic properties of chromium (III) oxide nanoparticles. *Nanotechnology* **14**, 318–322 (2003).
23. Li, D. *et al.* Spin canting and spin-flop transition in antiferromagnetic Cr₂O₃ nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **106**, (2009).
24. Tobia, D., Winkler, E., Zysler, R. D., Granada, M. & Troiani, H. E. Size dependence of the magnetic properties

- of antiferromagnetic Cr_2O_3 nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78**, 1–7 (2008).
25. Zamiri, G., Bagheri, S., Shahnazar, S. & Hamid, S. B. A. Progress on synthesis, functionalisation and applications of graphene nanoplatelets. *Mater. Res. Innov.* **20**, 365–374 (2016).
 26. Lunk, H. J. *et al.* 'Hexagonal molybdenum trioxide' - Known for 100 years and still a fount of new discoveries. *Inorg. Chem.* **49**, 9400–9408 (2010).
 27. de Castro, I. A. *et al.* Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Adv. Mater.* **29**, 1–31 (2017).
 28. Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Velmathi, S. & Chandra Bose, A. Preparation of h- MoO_3 and α - MoO_3 nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14761 (2013).
 29. Chithambararaj, A. & Bose, A. C. Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO_3 nanocrystals of one dimensional structure. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 585–592 (2011).
 30. Song, J. *et al.* Preparation and optical properties of hexagonal and orthorhombic molybdenum trioxide thin films. *Mater. Lett.* **95**, 190–192 (2013).
 31. Jittiarporn, P., Sikong, L., Kooptarnond, K. & Taweepreda, W. Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h- MoO_3 . *Ceram. Int.* **40**, 13487–13495 (2014).
 32. Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Bose, A. C. & Velmathi, S. Flower-like hierarchical h- MoO_3 : New findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 1405–1414 (2013).
 33. Low, T.; Avouris, P. Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications. *ACS Nano*. **8**, 1086–1101 (2014).
 34. McEnaney, B. CHAPTER 1 - Structure and Bonding in Carbon Materials. in (ed. Burchell, T. D. B. T.-C. M. for A. T.) 1–33 (Elsevier Science Ltd, 1999). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50003-035>.
 36. Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. **81**, (2007).
 37. Dimiev, A. M. & Eigler, Graphene oxide based composite membrane. *Graphene Oxide Fundam. Appl.* 314–363 (2017). doi:10.1002/9781119069447.ch10
 38. Huang, X., Boey, F. & Zhang, H. U. A. A brief review on graphene-nanoparticle composites. *Cosmos* **06**, 159–166 (2010).
 39. Ozer, L. Y. *et al.* Inorganic semiconductors-graphene composites in photo(electro)catalysis: Synthetic strategies, interaction mechanisms and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **33**, 132–164 (2017).
 40. Cai, X., Lai, L., Shen, Z. & Lin, J. Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells. *J. Mater. Chem. A* **5**, 15423–15446 (2017).
 41. Xin, X. Graphene and Quantum Dot Nanocomposites for Photovoltaic Devices BT - Quantum Dot Solar Cells. in (eds. Wu, J. & Wang, Z. M.) 269–294 (Springer New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4614-8148-5_11
 42. Gao, W. *Graphene Oxide - Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. Springer. New York (2015). doi:10.1039/c2jm32231e
 43. Sreeprasad, T. S. & Berry, V. How do the electrical properties of graphene change with its functionalization? *Small* **9**, 341–350 (2013).
 44. Gong, X., Liu, G., Li, Y., Yu, D. Y. W. & Teoh, W. Y. Functionalized-graphene composites: Fabrication and applications in sustainable energy and environment. *Chem. Mater.* **28**, 8082–8118 (2016).

- TÉCNICAS EXPERIMENTALES -

Capítulo 2

2.1 Métodos de Síntesis.

Las rutas de síntesis empleadas en este trabajo son métodos químicos vía húmeda (o en fase líquida). Este tipo de síntesis nos garantiza obtener materiales de alta pureza y cristalinidad, con una distribución muy homogénea de tamaños de partícula, además de la capacidad de controlar su composición química, morfología y tamaño ¹.

2.1.1 Síntesis del óxido de Grafeno (GO).

2.1.1.1 Métodos de síntesis de Brodie, Staudenmaier y Hummers.

El óxido de grafeno (GO), descrito como *una peculiar macromolécula*, es un compuesto químico que no se puede encontrar directamente en la naturaleza. Cómo se ha descrito anteriormente, este es una variación del grafeno en la que dos sub-redes de carbono se encuentran entrelazadas entre sí, y sus planos basales se encuentran funcionalizados con grupos oxigenados, como por ejemplo grupos hidroxilo (OH) o grupos carbonilo (C=O) ².

La síntesis del óxido de grafeno puede llevarse a cabo mediante rutas físicas, a través de la oxidación directa del grafeno en atmósferas reductoras o mediante tratamientos de ozono bajo luz UV ³⁻⁵. Sin embargo, estos métodos son en general bastante costosos y la cantidad de material obtenida es muy limitada, por lo que normalmente se opta por la obtención por métodos químicos por vía húmeda. Estos métodos consisten en la oxidación y posterior exfoliación del grafito mediante el uso de agentes oxidantes en medios ácidos para obtener una gran cantidad de láminas / esquirlas (*flakes*) de GO en disolución. A continuación se describen los métodos de síntesis más importantes, y a partir de los cuales se han ido mejorando las rutas de síntesis:

- Método de Brodie. La primera síntesis de óxido de grafeno se atribuye a B.C. Brodie en 1859 ⁶. Realizando diversas reacciones químicas para determinar el peso del

grafito, añadió clorato de potasio (KClO_3) a una solución de grafito en ácido nítrico (HNO_3). Con ello obtuvo un compuesto que contenía carbono, oxígeno e hidrógeno, que mediante un análisis químico elemental Brodie observó que su composición era de 60% C, 2% H y 38% O ($\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$). El GO obtenido por este método presentaba un bajo grado de oxidación y contenía una elevada cantidad de defectos.

- Método de Staudenmaier. En 1898 Staudenmaier ⁷ mejoró la oxidación del GO mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y la posterior adición de alícuotas de KClO_3 . Con ello obtuvo GO con mayor grado de oxidación que el de Brodie (45%), pero el método aún era muy lento (10 días) y altamente peligroso debido a la generación de clorito gaseoso (ClO_2) durante el proceso de oxidación, el cual al descomponerse en el aire da lugar a explosiones violentas.
- Método de Hummers. En 1958, Hummers y Offeman propusieron una ruta alternativa para la oxidación del grafito, mejorando tanto la proporción de carbono oxidado, como las condiciones de seguridad ⁷. El método de Hummers consiste en una disolución de grafito en ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sodio (NaNO_3) y permanganato potásico (KMnO_4), para conseguir una primera etapa de oxidación del grafito. Seguidamente, se le agregaran una serie de disoluciones ácidas de agua y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para aumentar el grado de oxidación y promover la exfoliación del grafito mediante agitación mecánica. Finalmente, el producto resultante es filtrado y lavado. Con este método de síntesis se mejora el grado de oxidación, aunque esta sigue siendo incompleta.

Actualmente, la ruta de síntesis más utilizada para la obtención de GO es una modificación del método de Hummers. Cambiando la relación de concentraciones de los agentes oxidantes, se busca conseguir un mayor grado de oxidación y reducir la emisión de gases tóxicos.

2.1.1.2 Método de Hummers modificado.

La síntesis de GO en este trabajo se llevó a cabo mediante el método de Hummers modificado.

En un matraz de 1 L, se añadieron 2 g de C (*flakes* de grafeno), 70 ml de H_2SO_4 y 1.5 g de NaNO_3 bajo agitación lenta y constante. Dicho matraz se mantuvo en agitación 24 h a temperatura ambiente. Pasadas 24 h, se añadieron 9 g de KMnO_4 , manteniéndose la agitación lenta de la mezcla resultante cinco días. A continuación, se adicionaron 100 ml de una disolución al 10% de H_2SO_4 en agua destilada, y se dejó agitando durante 2h. Posteriormente, se añadieron otros 6 ml de una disolución al 60% de H_2O_2 en agua destilada, y se mantuvo agitando otras 2h. Por último, se introdujeron 200 ml de una disolución al 6% de H_2SO_4 y 0.5% de H_2O_2 en agua destilada, agitándose la mezcla otros 30 min. El producto final se lavó con agua destilada, centrifugando a 21000 rpm en fracciones de 20-30 min, hasta alcanzar pH=7. Una vez alcanzado el pH deseado, se

conservó el producto en disolución acuosa. El proceso de la síntesis se muestra esquematizado en la Figura 2.1.

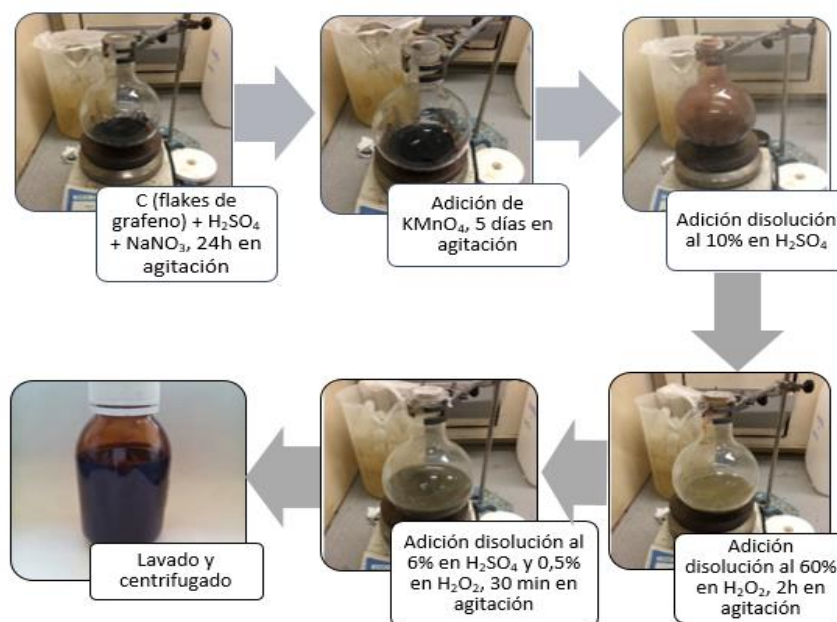


Figura 2.1. Procedimiento experimental de la síntesis de GO por el método de Hummers modificado.

2.1.2 Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos por el método de precipitación química.

Las nanopartículas de óxidos metálicos obtenidas en este trabajo se han sintetizado por el método de precipitación química. Este es un método sencillo, que ofrece una alta reproducibilidad y permite obtener nanopartículas con morfología y tamaño controlados⁸. Dicho método consiste en una disolución inicial de una sal precursora, la cual se hará precipitar en el óxido metálico deseado, ya sea mediante la adición directa de un agente precipitante (cómo será en nuestro caso), o bien a partir de la adición de otras disoluciones. El método de precipitación consta principalmente de tres etapas: formación del precipitado, proceso de lavado y filtrado y, finalmente, tratamiento térmico. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de dicho proceso.

La primera etapa consiste en separar el catión del óxido buscado de la sal precursora y hacerlo precipitar mediante la adición de un agente precipitante. Durante este proceso se mantiene la disolución en continua agitación, controlando en todo momento la temperatura y el pH al que se encuentra. Con ello se obtiene un precipitado de una fase intermedia o metaestable del óxido que se quiere obtener en una disolución con los subproductos residuales formados en la reacción. Para poder separar el precipitado de dichos subproductos es de suma importancia la segunda etapa, en la cual se lava

(hasta pH neutro) y se filtra el precipitado repetidas veces hasta obtener solamente el producto deseado. Finalmente, para completar la transformación de dicho hidróxido, se realiza un tratamiento térmico adecuado^{8,9}.

Las características físicas (homogeneidad, tamaño y morfología) de las nanopartículas obtenidas vendrán determinadas por la saturación de la disolución inicial, la temperatura y el pH de precipitación del sistema y el tratamiento térmico posterior^{10,11}. Todos estos parámetros pueden ser controlados durante el desarrollo de la síntesis, lo que garantiza su reproducibilidad.

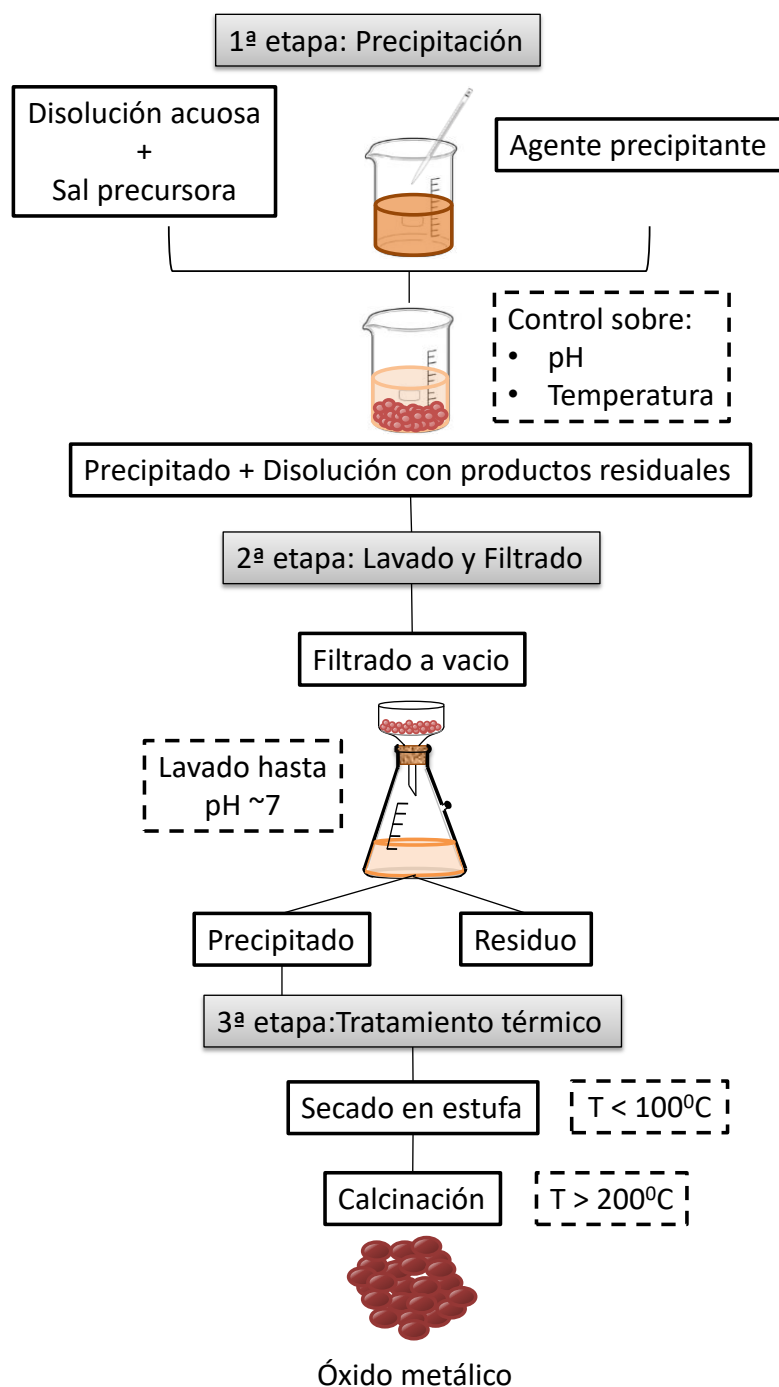
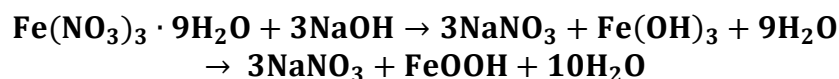


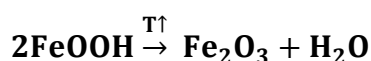
Figura 2.2. Esquema de las distintas etapas del método de precipitación química.

2.1.2.1 Síntesis de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita).

La síntesis de las nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se realizó mediante la precipitación de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)^{12,13} de acuerdo con la reacción:



donde el nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) actúa como la sal precursora (la cual se encuentra en una concentración inicial 0.62M) y la sosa (NaOH) como el agente precipitante. La precipitación se llevó a cabo mediante la adición de alícuotas de una disolución 1M del agente precipitante, hasta alcanzar un $\text{pH} > 12$. Es importante destacar que para que se dé la precipitación de la goethita y no de otros hidróxidos de hierro menos estables no deseados, como es el caso de la ferrihidrita, el proceso de precipitación tiene que realizarse lentamente, gota a gota y dejar envejecer la reacción durante 24 h una vez obtenido el precipitado¹⁴. Por otro lado, existen estudios que revelan que la presencia de un campo magnético (aunque sean muy débil) durante la síntesis de óxidos de hierro puede alterar la pureza de las muestras¹⁵, por lo que se optó por agitar mediante ultrasonidos en vez de en placa magnética durante la precipitación. La temperatura a la que se llevó a cabo la reacción fue 80°C . Una vez lavado y filtrado el precipitado, se llevó a cabo un proceso de secado en una estufa a 80°C durante 2 horas. Seguidamente, se homogeneizó el material obtenido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de color marrón rojizo. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a 250°C durante 3 horas para completar la transformación a hematita según la reacción:



En la Figura 2.3 se muestra un esquema del proceso de síntesis de las nanopartículas de hematita.

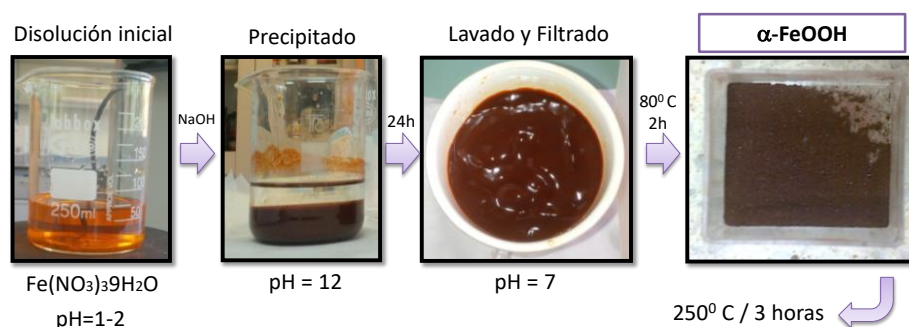


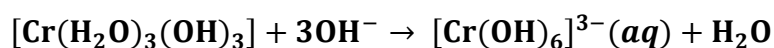
Figura 2.3. Esquema del proceso de precipitado para nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.1.2.2 Síntesis de nanopartículas de Cr_2O_3 .

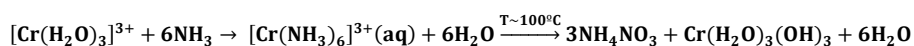
La síntesis de las nanopartículas de óxido de cromo (Cr_2O_3) se llevó a cabo mediante la precipitación del hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)^{16,17} de acuerdo con la reacción:



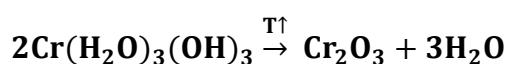
Al igual que en la síntesis de las nanopartículas de hierro, el nitrato actúa como sal precursora (en este caso a una concentración inicial de 0.1M) y es ahora el amoníaco el que toma el papel de agente precipitante. Para la precipitación del hidróxido de cromo se añadieron alícuotas de amoníaco hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 10$ con agitación constante en placa magnética y temperatura controlada de 60°C . Es importante destacar la importancia de trabajar con una base débil para obtener esta precipitación, ya que un exceso de basicidad y por tanto un aumento de pH ($\text{pH} > 11$) hace que el precipitado se vuelva soluble, como se puede observar en la reacción:



La ventaja de usar amoníaco como agente precipitante es que un exceso del mismo, a pesar de hacer el precipitado soluble, hace posible obtener el precipitado de nuevo calentando la disolución, de acuerdo con la reacción:



Una vez lavado y filtrado el precipitado, se secó en una estufa a 45°C durante 2 horas. Seguidamente, se trituro el material obtenido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de grano muy fino de color azul verdoso. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico de 350°C durante 3 horas para completar la transformación a Cr_2O_3 según la reacción:



En la Figura 2.4 se muestra un esquema del proceso de síntesis de las nanopartículas de Cr_2O_3 :

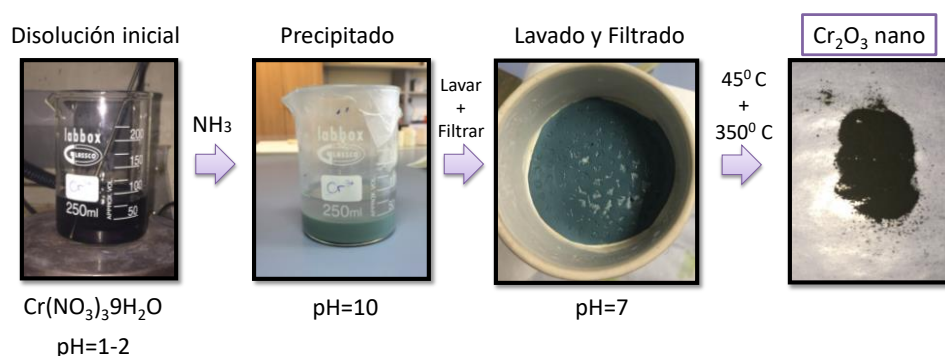


Figura 2.4. Esquema del proceso de precipitado para nanopartículas de Cr_2O_3 .

2.1.2.3 Síntesis de microestructuras de h-MoO₃.

La síntesis de microestructuras de la fase hexagonal de óxido de molibdeno (h-MoO₃) se efectuó a través de la precipitación del heptamolibdato de amonio ^{18,19} según la reacción:



dónde $\text{MoO}_3[\text{NH}_4]_x[\text{OH}]_y$ es la formulación química del h-MoO₃.

Para la obtención de este material hay que tener especial cuidado con las condiciones de síntesis, ya que estamos trabajando con una fase metaestable, por lo que la aparición de otras fases en el proceso de síntesis es un suceso crítico que hay que tener en cuenta para conseguir muestras de alta pureza química. En concreto, es especialmente importante que la proporción de aniones MoO_4^{2-} cumpla la relación $\text{MoO}_4^{2-} \sim \text{H}^+$. En caso de sobrepasar esta proporción ($\text{MoO}_4^{2-} > \text{H}^+$), aparece otro precipitado conocido como ácido molíbdico ($\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ²⁰. Por ello es crucial tanto el control de la concentración de la disolución inicial, como la adición de ácido nítrico (HNO_3) para obtener el precipitado. Las condiciones óptimas de obtención determinadas en este trabajo corresponden a una concentración inicial 0.2M de la sal precursora, a la cual se le añaden 0.5 ml de ácido nítrico (60%) para conseguir el precipitado. Además, este se mantiene en agitación constante durante 12 h a 45 °C para conseguir una buena cristalización del material. Tras el proceso de lavado y filtrado, se seca el material en una estufa a 45 °C y se realizan diversos tratamientos térmicos en función del tamaño de microestructura que se quiera obtener. Es importante tener en cuenta que existe una temperatura crítica ($T \sim 300^\circ\text{C}$) a partir de la cual la fase de h-MoO₃ se transforma en la fase estable $\alpha\text{-MoO}_3$, ya que a esta temperatura desaparecen los grupos NH_4^+ y OH^- , que son los que estabilizan la estructura ¹⁹. En la Figura 2.5 se detalla el proceso de síntesis de las microestructuras de h-MoO₃.

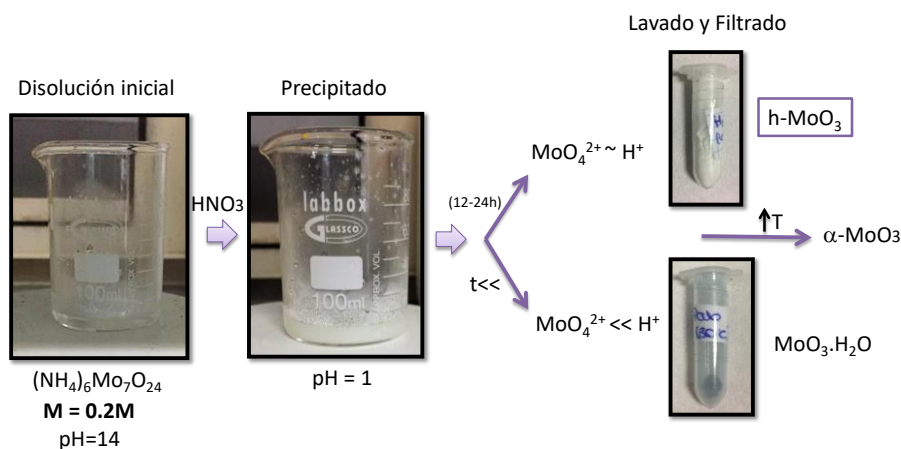


Figura 2.5. Esquema del proceso de precipitación de $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la obtención de distintos óxidos de molibdeno.

2.1.3 Síntesis de materiales compuestos (*composites*) de nanopartículas de óxidos metálicos con distintas formas alotrópicas de carbono.

Para la síntesis de los materiales compuesto (*composites*) se ha optado por mantener el método de precipitación, pero añadiendo la forma alotrópica de carbono deseada en la primera etapa de la síntesis (disolución inicial de la sal precursora antes de iniciar la precipitación). Se intenta conseguir de este modo que la precipitación de las nanopartículas se produzca sobre las láminas de carbono y conseguir así que el *composite* sea lo más homogéneo posible (Figura 2.6).

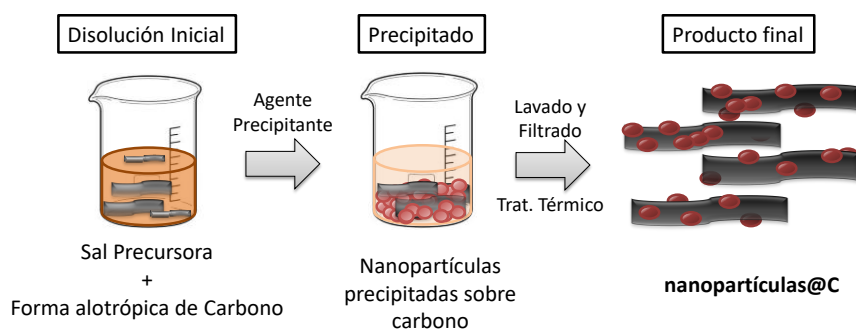


Figura 2.6. Esquema del proceso de síntesis de *composites* de nanopartículas de óxidos metálicos con formas alotrópicas de carbono.

En el caso del grafeno y del grafito todas las síntesis se pudieron realizar repitiendo las condiciones anteriormente descritas. Sin embargo, para los *composites* con GO las condiciones de síntesis han tenido que ser modificadas parcialmente.

- *Composites* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@GO}$: Como se ha descrito anteriormente, para la obtención de nanopartículas de hematita se ha optado por la precipitación inicial de la goethita, la cual se produce a $\text{pH} > 12$ y su posterior tratamiento térmico. Sin embargo, al realizar el *composite* con GO alcanzar este pH supondría un daño irreversible al mismo, ya que se ha demostrado que las disoluciones de GO a $\text{pH} > 11$ empiezan a ser inestables, produciéndose una reducción química parcial del mismo y la generación de un alto número de defectos sp^3 en la red^{21,22}. Esto se vería reflejado como una descomposición del mismo a CO_2 al realizar el tratamiento térmico.

Para evitar dicho efecto, se ha optado por realizar la precipitación con una base débil, como es el caso del carbonato sódico (Na_2CO_3), y obtener el precipitado a un $\text{pH} = 8$, obteniendo este caso una forma poco cristalina de un hidróxido de hierro hidratado conocido como ferrihidrita¹²⁻¹⁴. Para conseguir que se realizase la transformación completa a hematita, se realizó un tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

- *Composites* Cr₂O₃@GO: En el caso de la obtención de *composites* con nanopartículas de cromo, el problema reside en las propiedades de adsorción del GO. Se ha observado que al añadir una disolución de GO a una disolución que previamente contenga cationes de Cr³⁺, estos son adsorbidos de manera espontánea por el GO ^{23,24}. Esto provoca por un lado la reducción del GO, creando enlaces de sus grupos funcionales con el Cr³⁺ y por otro lado una precipitación no controlada de una mezcla de distintas fases de óxidos e hidróxidos de cromo. La solución para obtener la precipitación controlada de nanopartículas de Cr(OH)₃ fue agregar la disolución de GO una vez precipitada la sal precursora, manteniendo 12 h en agitación constante a 80 °C. De este modo conseguimos que las nanopartículas se re-agreguen entre sí (floculen) y se depositen sobre las láminas de GO. El tratamiento térmico final para la obtención de Cr₂O₃@GO fue el mismo que en el caso de precipitación normal, 350 °C durante 2 horas.
- *Composites* h-MoO₃@GO: En el caso de estos *composites*, el proceso de síntesis se realizó agregando el GO en la disolución inicial y repitiendo el procedimiento anteriormente descrito.

Cabe destacar que la síntesis de todos los *composites* investigados en este trabajo se efectuó en las condiciones necesarias para obtener una concentración 1:1 (óxido metálico: forma alotrópica de carbono) molar como producto final.

2.2 Técnicas de caracterización.

Una amplia y adecuada caracterización de las muestras es esencial para perfeccionar las rutas de síntesis, comprender la interacción entre las nanopartículas y el compuesto de carbono y para optimizar sus propiedades físicas de cara a potenciales aplicaciones.

La morfología de las muestras se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) y de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*). Para la caracterización estructural de las muestras, se han realizado medidas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*), espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier-transform infrared spectroscopy*) y absorción de rayos X (XAS, *X-Ray Absorption Spectroscopy*). El análisis termogravimétrico (TGA, *ThermoGravimetric Analysis*) se utilizó para caracterizar la estabilidad de las muestras en función de la temperatura. La luminiscencia de las muestras se investigó mediante fotoluminiscencia (PL, *Photoluminescence*) en un microscopio confocal. Para el estudio composicional de las muestras se han llevado a cabo medidas de espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, *Induced Coupled*

Plasma Optical Emission Spectroscopy) y microanálisis mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) en el SEM y TEM, así como medidas de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Esta última técnica aporta, además, información sobre los niveles electrónicos internos de los átomos del material, su estado de oxidación y la banda de valencia. Para determinar el comportamiento magnético de las muestras se midieron curvas de imanación FC (*Field Cooled*) y ZFC (*Zero Field Cooled*) y ciclos de histéresis en distintas condiciones en un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Finalmente, el comportamiento electroquímico de las muestras se estudió mediante ciclos de carga-descarga a corriente continua y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de rayos X consiste en el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos cristalinos. Es una de las técnicas más empleadas en el análisis estructural, así como en la identificación inicial de las fases, grado de cristalinidad y existencia de fases secundarias. Su versatilidad y potencia reside en la naturaleza de la radiación X, ya que su longitud de onda es del mismo orden que el espaciado interplanar atómico de los sólidos (generalmente de unos pocos Å).

Al incidir un haz de rayos X sobre un sólido cristalino los planos atómicos del mismo actúan como redes de difracción, de forma que la distribución angular de los máximos de difracción viene dada por la ley de Bragg:

$$\lambda_n = 2d_{hkl}\sin\theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia al que se obtiene el máximo de difracción ²⁵.

Las medidas de rayos X realizadas en este trabajo han sido medidas de difracción en polvo, donde se emplea la geometría Bragg-Brentano (Figura 2.7). Esta técnica se usa en muestras policristalinas sin orientaciones preferentes, lo que permite observar el mayor número de máximos de difracción en un único barrido. En la configuración Bragg-Brentano, el barrido se realiza manteniendo fija la fuente de rayos X y girando la muestra un ángulo θ respecto a la trayectoria del haz al mismo tiempo que se desplaza el detector un ángulo 2θ , a fin de que fuente, muestra y detector estén siempre en condición de Bragg. Esta configuración obtiene la señal difractada de un volumen extenso de la muestra.

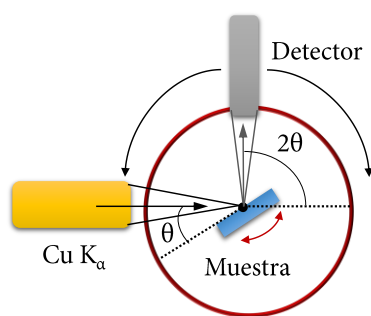


Figura 2.7. Esquema de la configuración de Bragg-Brentano para difracción en polvo.

La mayor parte de las medidas de difracción se han realizado en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de difracción de la Universidad Complutense de Madrid, usando un difractómetro PANalytical's X'Pert MPD con rayos X de la línea $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 0.154183$ nm). Además, se han realizado medidas de XRD de alta resolución (HRPD, *High Resolution Powder Diffraction*) en la línea española SpLine (rama A) del sincrotrón ESRF en Grenoble, dónde se ha podido variar la longitud de onda para optimizar la señal.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido permite conocer la morfología y composición de las muestras a partir del análisis de las distintas señales generadas por la interacción de un haz de electrones con estas ²⁶.

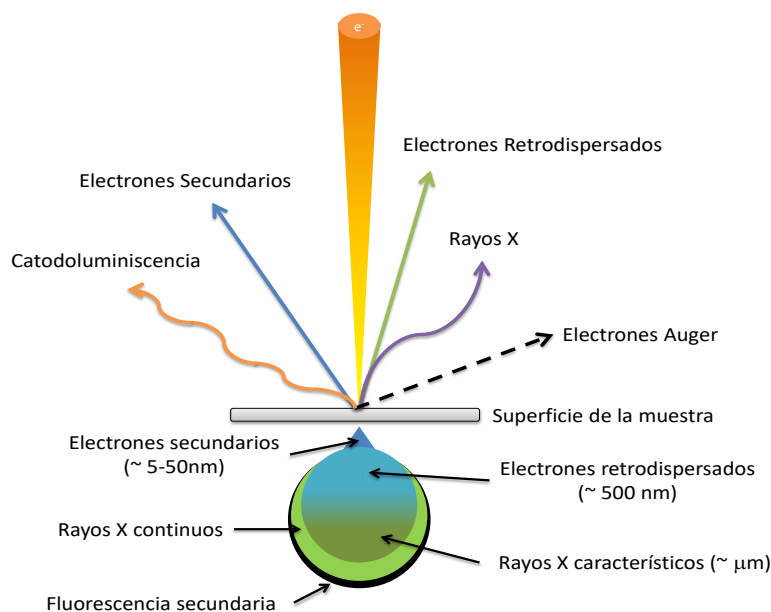


Figura 2.8. Representación de las diferentes señales producidas por la interacción de un haz de electrones con una muestra y su zona de generación en la misma.

Los electrones que interaccionan con la muestra se dispersan elástica e inelásticamente, produciendo distintos tipos de señales: electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X y en algunos materiales fotones de distintas energías (catodoluminiscencia). Cada tipo de señal aporta información distinta y complementaria dependiendo del área de interacción con la muestra.

La forma de radiación principal en la que se basa un SEM para formar imágenes y poder estudiar la morfología de la superficie de la muestra son los electrones secundarios. Los electrones secundarios se producen por la interacción inelástica de los electrones primarios del haz de electrones con la muestra y permiten estudiar la topografía de la misma. Como se puede ver en la Figura 2.8, estos proceden de una región próxima a la superficie de la muestra y poseen una baja energía cinética. Proporcionan una imagen de la superficie de la muestra con gran profundidad de campo y resolución espacial del orden de varios nanómetros.

La Figura 2.9 muestra un esquema de la columna de un SEM que incluye un cañón de electrones que genera electrones acelerados en un rango de entre 0.1 y 30 keV. A continuación, este haz de electrones se focaliza a través de varias lentes magnéticas (lentes condensadoras) que reducen el diámetro del haz para así obtener una mayor resolución. El haz emergente del último par de lentes magnéticas se desvía mediante unas bobinas deflectoras que permitirán el barrido sobre un área de la muestra. Al llegar a la cámara e interaccionar con la muestra, este haz genera las distintas señales anteriormente descritas, las cuales son recogidas por los distintos detectores. Tanto la cámara como la columna se encuentran en condiciones de alto vacío.

Para la realización de esta tesis se han utilizado dos SEM diferentes, un Leica 440 Stereoscan y FEI Inspect S.

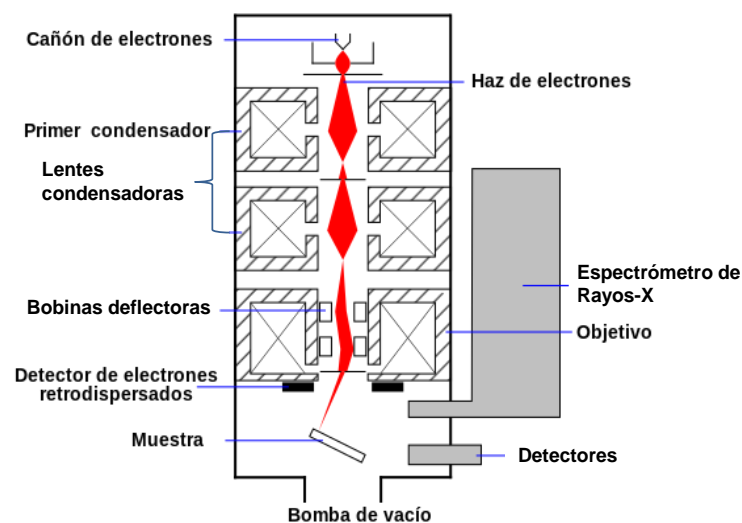


Figura 2.9. Esquema de una columna SEM con sus distintos componentes y detectores.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión nos aporta información sobre la morfología, estructura cristalina y la posible presencia de defectos a nivel atómico de la muestra. En este caso hacemos incidir un haz de electrones sobre la muestra, al igual que en un SEM, pero ahora estudiamos su interacción con la muestra al atravesar la misma²⁷.

El rango de energías con el que se trabaja es mayor que en el caso del SEM, estando típicamente comprendido entre 100 keV y 1 MeV. Así mismo, las muestras requieren de una preparación especial (o que presenten un espesor lo suficientemente pequeño) para que sean transparentes al haz de electrones. En este trabajo, el TEM se ha empleado para realizar esencialmente tres clases de medidas: difracción de electrones de área seleccionada, imágenes de contraste de difracción e imágenes de alta resolución (contraste de fase).

Cuando la muestra es lo suficientemente cristalina, los electrones son difractados por los planos atómicos del cristal, siendo posible crear un patrón de difracción de los electrones transmitidos (SAED: *Selected Area Electron Diffraction*) que nos aportará información cristalográfica (estructura cristalina y orientación) del área estudiada. En cuanto a las imágenes de contraste de difracción, existen diferentes modos de formación de estas en una muestra cristalina. Se pueden realizar usando el haz de electrones transmitido (BF: *Bright Field*) o bien con los haces difractados según la ley de Bragg (DF: *Dark Field*). La aplicación más importante del contraste de difracción es la obtención de imágenes de defectos en la red cristalina tales como dislocaciones, faltas de apilamiento, fronteras de grano o agregados de defectos. El contraste obtenido en la imagen dependerá de la reflexión de Bragg seleccionada, del tipo de defecto y su orientación o de su profundidad dentro de la muestra. Se puede llegar a alcanzar una resolución espacial del orden del nm. Finalmente, las imágenes de alta resolución (HRTEM: *High Resolution TEM*) se forman a partir de la interferencia de los haces incidente y difractados. Estas imágenes se forman a partir del contraste de fase y permiten obtener información sobre planos cristalinos y posiciones atómicas con una resolución que puede llegar a ser, en las condiciones adecuadas, inferior al Ångström.

Las medidas de TEM se han llevado a cabo en el ICTS – Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense. Se ha utilizado un microscopio JEOL JEM 3000F, que opera a 300 keV. La preparación de las muestras se llevó a cabo dispersando las nanopartículas en una solución de butanol. Estas fueron después depositadas en una rejilla de cobre cubierta con una membrana de carbono amorfo.

2.2.4 Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

La espectroscopia de dispersión de energías se basa en el análisis de la energía e intensidad de los rayos X emitidos por una muestra debido a la incidencia de un haz de electrones de un SEM o TEM ²⁸. Esta técnica, también conocida como microanálisis de rayos X, nos permite el estudio de la composición química del material.

Cuando un electrón primario suficientemente energético interacciona con la muestra, este excita electrones de orbitales internos de los átomos de la misma. Entonces, electrones de niveles atómicos superiores pasan a ocupar los huecos generados en los niveles internos, emitiéndose un fotón de rayos X en el proceso (Figura 2.10). La diferencia de energías entre niveles internos es característica de cada elemento. Por este motivo, a partir del análisis de las energías de los fotones de rayos X emitidos se obtiene información de los elementos presentes en la muestra y la intensidad de los máximos en el espectro permite realizar un análisis semicuantitativo de los mismos. Cabe destacar que, además de los fotones con las energías características de cada elemento, se genera un fondo continuo denominado *Bremsstrahlung*. Este fondo se debe a la deceleración que sufre el haz de electrones en el campo coulombiano creado entre el núcleo y los electrones de enlace de los átomos de la muestra, el cual habrá que tener en cuenta para un correcto análisis de la señal.

Para detectar los fotones emergentes, el sistema experimental incluye un detector semiconductor que genera un pulso proporcional a la energía del fotón detectado. La señal se transfiere a un analizador multicanal asociado al programa de adquisición. Además, seleccionando la señal de rayos X de un elemento concreto, se puede formar una imagen que nos mostrará la distribución del elemento en la muestra, pudiendo generar de este modo mapas composicionales de la misma.

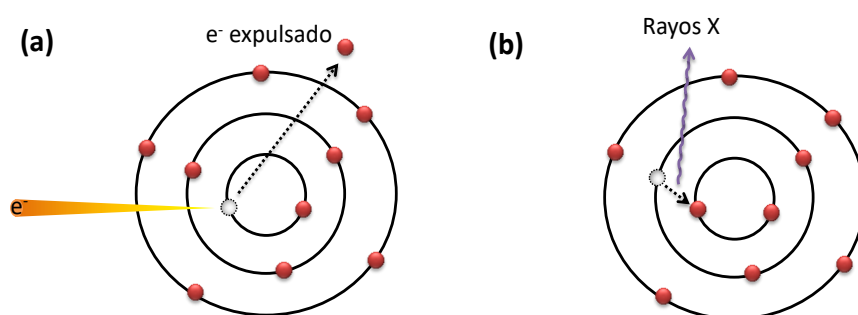


Figura 2.10. Esquema del proceso de emisión de rayos X. (a) Un electrón incidente con suficiente energía arranca un electrón de la muestra, dejando un hueco en una capa atómica profunda. Seguidamente (b), un electrón de una capa superior se relaja ocupando el hueco y generando así un fotón de alta energía (rayos X).

El sistema de detección de rayos X usado en este trabajo ha sido un Bruker AXS en un SEM Leica 440Stereoscan, el cual permite la realización de análisis espectrales en un punto concreto, a lo largo de una línea o en un área seleccionada.

2.2.5 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que proporciona información estructural de numerosos materiales a través del estudio de la luz dispersada inelásticamente por los mismos ²⁹.

Cuando un haz de luz incide sobre una muestra, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente, efecto conocido como dispersión Rayleigh (Figura 2.11. (a)). Pero una pequeña parte de los fotones incidentes (de 10^{-3} a 10^{-6}) son dispersados inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia, fenómeno que se conoce como dispersión Raman. En este proceso, se produce un intercambio entre la energía de los fotones incidentes y las moléculas del material de estudio. Las moléculas pueden absorber, dispersión Stokes (Figura 2.11. (b)), o perder energía, dispersión anti-Stokes (Figura 2.11. (c)). El origen de esta dispersión proviene de interacciones con fonones de la red, vibraciones moleculares y, en general, por cualquier excitación de tipo vibracional asociada a iones y electrones. Este modo vibracional produce un desplazamiento Raman, que es característico de cada molécula. Para que un modo sea activo, debe haber un cambio en la polarización de la molécula.

La espectroscopia Raman es muy sensible a la naturaleza química y propiedades estructurales del material. A partir de un correcto estudio de la posición, intensidad y anchura de las bandas, podemos obtener información sobre el tamaño de partícula (o dominio cristalino), orden cristalino, orientación cristalina y defectos de la muestra.

Para realizar estas medidas, se empleó un sistema Jobin Yvon labRam HR UV800 con detector CCD, acoplado a microscopio confocal Olympus BXM-ILHS; dotando así a las medidas de resolución espacial. Se utilizaron como fuentes de excitación un láser He-Ne emitiendo en el visible ($\lambda = 633$ nm) y un láser de He-Cd emitiendo en el UV ($\lambda = 325$ nm). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

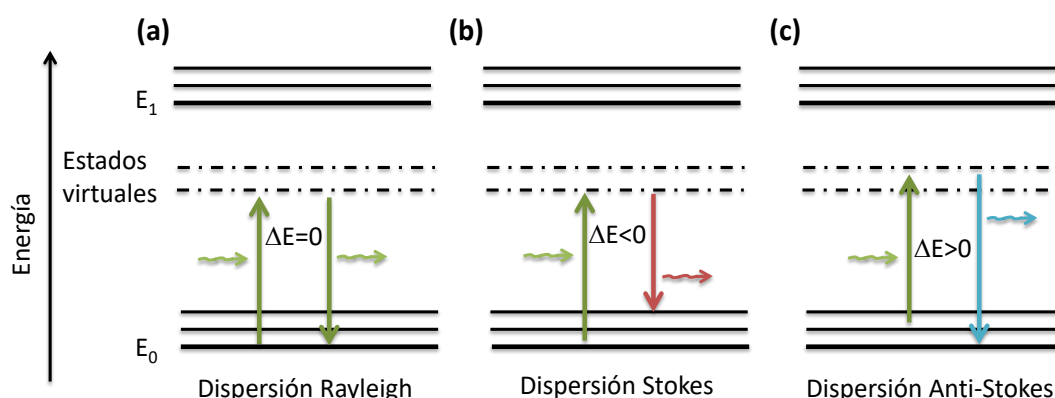


Figura 2.11. Esquema de los diversos procesos de dispersión que puede sufrir la luz al interactuar con un material: (a) dispersión elástica o Rayleigh, (b) y (c) dispersión Raman.

2.2.6 Fotoluminiscencia (PL).

La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización óptica que permite el estudio de los niveles electrónicos de materiales semiconductores ³⁰. La señal de la fotoluminiscencia se produce como consecuencia de emisión de fotones debida a la recombinación radiativa de pares electrón-hueco fotoinducidos en la muestra, al excitarla mediante luz UV, visible o IR (procedente habitualmente de un láser o de una lámpara). En la Figura 2.12 pueden verse los principales tipos de recombinaciones radiativas que se pueden dar en un material semiconductor. La distribución espectral de estos fotones emitidos será la que aporte información sobre los estados electrónicos del material, pudiendo estudiar de este modo niveles electrónicos asociados a defectos o impurezas y obtener información sobre el intervalo de energía prohibida (E_g) de los materiales semiconductores. Cabe destacar que para observar un espectro de PL es necesario que el material sea capaz de absorber la luz incidente, por lo que el espectro de PL dependerá, en general, de la longitud de onda (λ) de excitación. Cuando la longitud de onda de excitación tiene una energía superior al E_g del material, la probabilidad de absorber luz será mayor.

El equipo y las fuentes de excitación utilizadas en este trabajo son las mismas que en las medidas de espectroscopia Raman.

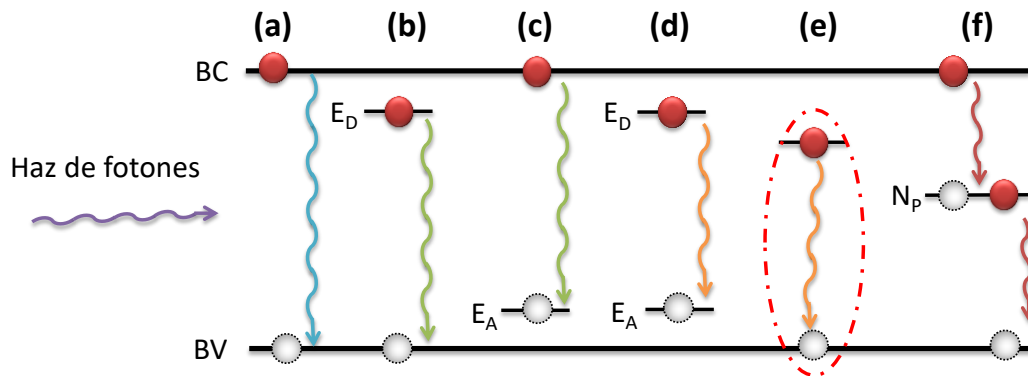


Figura 2.12. Esquema de los principales procesos de recombinación radiativa entre pares electrón-hueco que pueden dar lugar a la generación de PL: (a) transición de la banda de conducción (BC) a la banda de valencia (BV), (b) transición de un nivel donador (E_D) a la BV, (c) transición de la BC a un nivel aceptor (E_A), (d) transición de un nivel donador a un nivel aceptor, (e) recombinación de un excitón y (f) transición de la BC a un nivel profundo o transición desde un nivel profundo a la BV.

2.2.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier es una técnica de caracterización estructural especialmente adecuada para la caracterización de polímeros y compuestos orgánicos.

La base de la espectroscopia IR reside en la presencia de niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) en los movimientos de rotación y vibración moleculares. Las frecuencias vibracionales o frecuencias resonantes son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente, por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional sea activo en IR debe estar asociado con cambios en el momento dipolar permanente ³¹. Según el tipo de la radiación que se analiza, se pueden obtener distintos tipos de información sobre los enlaces de las muestras (Figura 2.13). El rango espectral 4000-2500 cm^{-1} corresponde a la región de enlaces simples (O-H, N-H, C-H), el comprendido entre 2500 y 2000 cm^{-1} es el característico de los enlaces triples asociados a nitrilos y carbenos, mientras que entre 2000 y 1500 cm^{-1} aparecen señales asociadas a enlaces dobles (C=O, C=C, C=N). Finalmente, la zona del infrarrojo cercano (1500-400 cm^{-1}) es la región de las vibraciones fundamentales atribuidas a enlaces metal-oxígeno (*fingerprint region*).

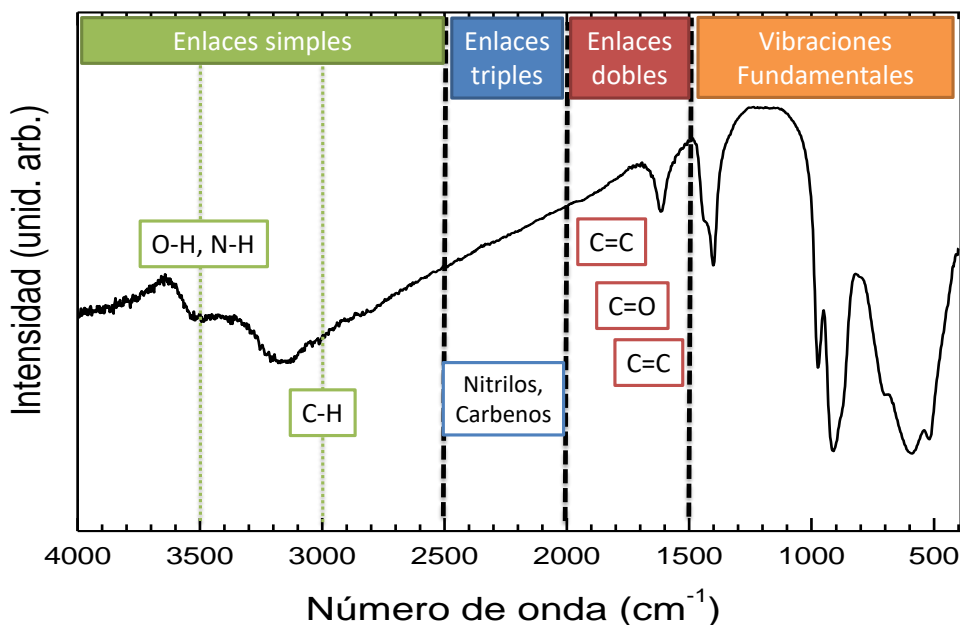


Figura 2.13. Espectro FTIR característico de una muestra de h-MoO_3 , donde quedan descritas las distintas vibraciones que se pueden estudiar en función del número de onda en el que se estas presenten.

Cuando la radiación IR atraviesa una muestra, se puede producir la absorción de la misma cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide

con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes. Esta absorción de energía provoca transiciones entre los niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) y elongaciones de los enlaces correspondientes a los grupos que conforman la muestra. En el espectro IR se registra la cantidad de energía absorbida en función del número de onda ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Recogiendo a la salida la señal resultante y convirtiéndola en su transformada de Fourier, se obtiene el espectro de transmitancia (o absorbancia) que muestra el número de onda en el que el material transmite (o absorbe) y permite obtener información sobre los enlaces presentes³¹.

Los espectros infrarrojos de las muestras sintetizadas se han registrado en un espectrofotómetro IR-Prestige-21 Fourier Transform que opera en un rango de frecuencias comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de las mismas en bromuro potásico (KBr) y aplicando presión a la muestra hasta formar una pastilla.

2.2.8 Análisis Termogravimétrico (TGA).

La técnica de análisis termogravimétrico nos permite estudiar las variaciones de masa de la muestra en función del tiempo y de la temperatura en una atmósfera controlada. El análisis de estos datos permite estudiar la estabilidad térmica de nuestras muestras y, por tanto, las transformaciones de fase que pudieran experimentar en función de la temperatura. Además, debido a los distintos puntos de sublimación de los distintos componentes de las muestras, se puede conocer la concentración en peso de cada uno de ellos.

Estas medidas se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico Perkin Elmer Pyrus 1 TGA. Las muestras se calentaron en un crisol de platino en aire, con una rampa de calentamiento-enfriamiento de $1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.2.9 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), es una técnica de caracterización de superficie que nos proporciona información sobre la composición química y estructura electrónica de la muestra.

El XPS se basa en el fenómeno fotoeléctrico. Cuando una muestra se irradia con un haz monocromático de rayos X blandos, se producen interacciones inelásticas con electrones de la muestra. Parte de estos electrones escaparán de la superficie, transitando desde un estado inicial ocupado hasta un estado en el vacío. En este proceso de fotoemisión, la muestra queda ionizada y se cumple la siguiente ley de conservación de la energía:

$$h\nu = E_B + E_C$$

dónde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_B corresponde a la energía de enlace (relativa al nivel de vacío antes de la ionización) y E_C es la energía cinética del fotoelectrón (Figura 2.14).

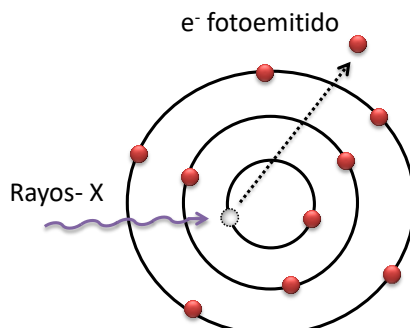


Figura 2.14. Esquema del efecto fotoeléctrico, dónde un haz de rayos-X con la suficiente energía es capaz de arrancar uno de los electrones internos de la muestra.

En XPS se toma como referencia el nivel de Fermi, y por lo tanto la energía de enlace se reemplaza por la energía de enlace $E_B + \phi$, correspondiendo este último término a la función de trabajo del material del espectrómetro utilizado³². Así:

$$h\nu = E_B + E_C + \phi$$

Esta técnica es altamente sensible a la estructura electrónica y composición de la superficie, ya que, aunque los fotones que penetran el sólido lo hacen típicamente varias micras, los electrones fotoemitidos tienen energías comprendidas entre 5 y 1500 eV, proviniendo de una región relativamente superficial (0.5 - 10 nm en función del material y la geometría de la medida). La espectroscopia de fotoelectrones emitidos es sensible a la naturaleza de átomos, moléculas y sólidos. Además de la energía de enlace, el XPS aporta información sobre estados de oxidación, tipos de enlace o la posible presencia de átomos adsorbidos en la superficie. Para obtener esta información se estudian los niveles profundos de la corteza electrónica y la banda de valencia de las muestras.

Las medidas de XPS se han realizado en la línea BACH del sincrotrón ELETTRA de Trieste. Esta línea trabaja con un haz de fotones de alta intensidad en el rango de los rayos X blandos (35 - 1600 eV). El análisis de datos se ha realizado con el software *KoI XPD*.

2.2.10 Espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS).

La espectroscopia de absorción de rayos X (*X-Ray absorption spectroscopy – XAS*) es una técnica de caracterización que aporta información detallada acerca de la estructura electrónica, distancias interatómicas y número de coordinación de los distintos elementos que conforman la muestra.

Esta técnica mide la absorción de rayos X en función de la energía incidente. Cuando el haz de rayos X atraviesa la muestra, su intensidad se puede representar según la ley de Beer-Lambert^{33,34}:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal y x el espesor de la muestra.

En un espectro típico se puede observar cómo, a determinadas energías, se produce un incremento drástico de la absorción. Estas energías corresponden a los llamados bordes de absorción, los cuales son característicos de un determinado átomo y, por lo tanto, nos da información sobre la naturaleza de los distintos elementos presentes en nuestra muestra. En concreto, dicho borde se origina cuando la energía incidente origina la excitación de un electrón situado en las capas más internas y lo promociona al estado energético continuo, produciendo un fotón. Dependiendo de la capa de absorción de la que se extraiga el electrón, para cada átomo existirán distintos bordes de absorción (K, L, M...). Dentro del espectro de absorción se pueden diferenciar 3 zonas:

- Zona del pre-pico o pre-borde: Zona situada a energías menores del borde de absorción. Permite obtener información sobre el estado de oxidación de los átomos.
- Zona XANES (*X-ray absorption near edge structure*): Zona cercana al borde de absorción (entre 10 y 50 eV después del mismo). A partir del estudio de esta, se puede obtener información sobre distancias entre vecinos próximos y simetrías locales.
- ZONAS EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*): Se corresponde con la región comprendida entre 50-1000 eV después del borde absorción. El análisis de los datos recogidos en esta región nos aporta información acerca de distancias interatómicas, entorno químico de los vecinos, y/o tensiones en la red cristalina.

Para realizar este tipo de medidas se necesitan rayos X con una radiación intensa, estable y ajustable, siendo los sincrotrones lugares idóneos para realizarlas. Las medidas XAS presentadas en este trabajo se han llevado a cabo en la línea española SpLine (rama A) del sincrotrón ESRF en Grenoble, donde se trabaja con altas energías comprendidas entre 5 y 45 keV. El tratamiento de los datos se realizó con el programa ATHENA. Para bordes de absorción a menores energías (200-600 eV) las medidas se realizaron en la línea BACH del sincrotrón ELETTRA de Trieste.

2.2.11 Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

El ICP-OES es una técnica de análisis químico elemental que permite la detección simultánea de átomos ligeros (tales como el Li o el B) y pesados. En esta técnica se utiliza un plasma de argón como fuente de excitación, que alcanza temperaturas superiores a 6000 °C, lo que conduce a la ruptura de todos los enlaces químicos (atomización) y la ionización de los elementos en función de su potencial de ionización. Los átomos de las muestras son excitados a estados energéticos superiores, en los cuales no son estables, por lo que rápidamente decaen a su estado fundamental. La diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental se devuelve en forma de radiación electromagnética. La longitud de onda asociada a esa energía emitida es característica de cada elemento. Cada elemento químico produce, por tanto, un conjunto de radiaciones con unas longitudes de onda predeterminadas, las cuales constituyen un espectro de emisión característico. Además, la intensidad de la radiación emitida por los átomos al decaer al nivel fundamental, es proporcional a la concentración del elemento químico presente en la muestra.

Cuando las muestras no se encuentran en disolución, es necesario realizarla un tratamiento previo, conocido como “digestión”. Este tratamiento consiste en disolver el material mediante agentes ácidos en diferentes proporciones, dependiendo de la naturaleza química de dicho material. En nuestro caso, esta técnica se utilizó para identificar impurezas en grafito, grafeno y óxido de grafeno y medir su concentración. En el caso del grafito y grafeno comerciales, su digestión se realizó tomando 100 mg de muestra, los cuales fueron tratados con 5 ml de ácido nítrico calidad Suprapur en un reactor de teflón previa agitación en un baño de ultrasonidos. El óxido de grafeno, al presentarse en disolución, no requirió de pretratamiento previo.

Las muestras fueron analizadas en el CAI de Ciencias Geológicas de la UCM, haciendo uso de un equipo analizador de espectros SPECTRO modelo ARCOS, con plasma de argón generado a 27 MHz.

2.2.12 Magnetómetro superconductor de interferencia cuántica (SQUID).

Los SQUIDS, dispositivos superconductores de interferencia cuántica, se basan en el llamado efecto Josephson, midiendo variaciones de flujo magnético con una gran resolución^{35,36}. El sensor SQUID consiste esencialmente en un anillo superconductor con una (AC) o dos (DC) uniones Josephson, siendo los segundos mucho más sensibles. El principio básico está estrechamente ligado a la cuantización del flujo magnético. Este es el fenómeno por el cual los estados favorecidos para un anillo superconductor

son aquellos en los que el valor del flujo es un múltiplo de cierto cuanto de flujo. El mecanismo de medida se basa en la detección de los cambios del flujo magnético. Estos cambios se pueden utilizar para medir cualquier propiedad física relacionada con el flujo (campo magnético, corriente, voltaje, susceptibilidad magnética, etc.).

En este trabajo se ha utilizado el SQUID para medir las diferentes propiedades magnéticas de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y de Cr_2O_3 , así como las de sus respectivos *composites* con grafito, grafeno y GO. Las medidas se realizaron en un magnetómetro SQUID (Quantum Design) del CAI de Tecnologías Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. Este instrumento permite trabajar entre 2 y 300 K aplicando un campo magnético de hasta 5 T.

2.2.13 Caracterización electroquímica.

La caracterización electroquímica llevada a cabo en este trabajo se refiere a su aplicación como ánodos de baterías de ión litio.

2.2.13.1 Preparación de los electrodos y ensamblado de la célula electroquímica.

Una celda electroquímica está conformada por dos electrodos y un separador. En nuestro caso, uno de los electrodos estará conformado por una lámina de litio metálico (0.38 mm de espesor y 13 mm de ancho), el otro será nuestra muestra. El separador está compuesto por un electrolito, una sal de litio (LiPF_6) y un disolvente, carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etileno (EC) al 50%.

Nuestra muestra constituirá el material activo del electrodo. Normalmente, esta no posee la suficiente conductividad electrónica para el correcto funcionamiento como electrodo, por lo que es necesario añadirle un aditivo como un carbón activo (carbón negro SP, MMM) que asegure la conductividad necesaria al sistema. Por otra parte, es necesario que la muestra esté bien “ligada” y pueda extenderse de manera homogénea en el electrodo. Esto lo conseguimos incorporando alginato sódico, que actúa como aglomerante (*binder*) y además ayuda a soportar los cambios de volumen que se producen en el material activo por acción de la inserción/desinserción del litio.

Para formar el material final del electrodo, mezclamos con agua en un mortero de ágata los tres componentes: material activo, carbón activo y alginato sódico, en relación 55:25:20 en peso, respectivamente. Una vez conseguimos obtener una pasta homogénea similar a una pintura, extenderemos esta sobre una lámina de cobre que actuará como colector de corriente.

Para el montaje de la célula se ensamblan 3 discos de 13 mm: uno de la lámina de litio, otro de papel separador que actúa como soporte del electrolito y por último el disco de cobre que soporta el material activo a estudiar. Todo ello se coloca en el interior de

una célula del tipo SWAGELOCK de Teflón, la cual hace hermético al cuerpo central de la célula donde quedan soportados los tres componentes (Figura 2.15). Esta unión recta se cierra por sus extremos mediante unos vástagos de acero que actúan como colectores de corriente, los cuales a su vez tienen soldados unos conductores de cobre que nos permiten conectar la célula al equipo de medida.

La manipulación de los electrodos y el ensamblado de las células se ha realizado en una caja seca que mantiene una atmósfera inerte (argón) y que tiene concentraciones menores a 1 < ppm de agua y oxígeno, para evitar que el litio metálico reaccione.

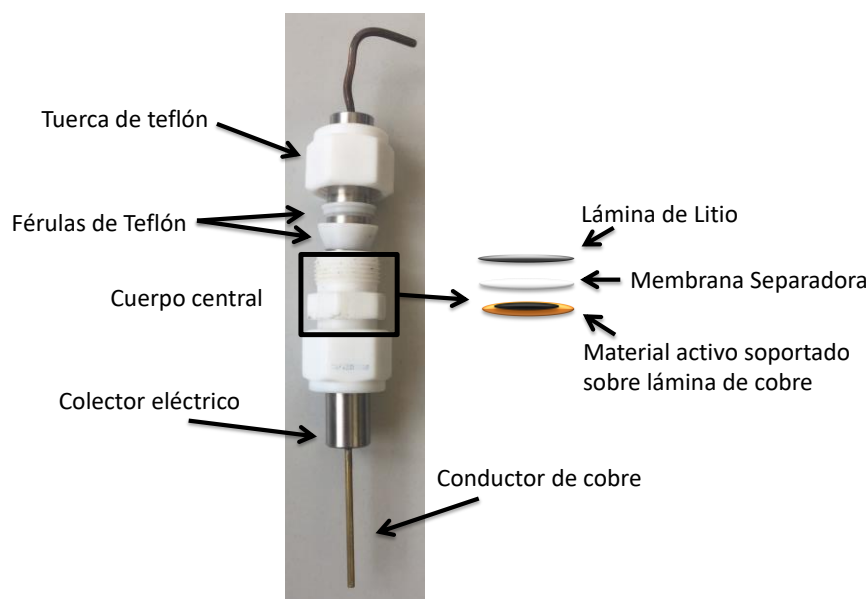


Figura 2.15. Esquema del montaje de la célula electroquímica utilizada.

2.2.13.2 Ciclos de carga y descarga.

Una de las mejores maneras de caracterizar una batería electroquímica consiste en cargarla y descargarla a corriente constante durante diversos ciclos, representando la variación de potencial respecto al estado de carga. Esta técnica también es denominada como cronopotenciometría (CP). Con esta técnica obtendremos información cualitativa sobre el proceso de inserción del Li y cuantitativa acerca de la capacidad de carga específica de los electrodos ³⁷.

En nuestro caso, estudiaremos la capacidad de carga específica real (Q) que nuestro material puede insertar, es decir, la capacidad de un electrodo (en nuestro caso el ánodo) y no de la batería completa. Para ello haremos uso de tres magnitudes:

- Capacidad teórica (Q_T): Valor teórico máximo que un material tiene capacidad de insertar. Depende del número de electrones que nuestro material activo pueda intercambiar (n_e), de la constante de Faraday (F) y del peso molecular del material activo (PM):

$$Q_T = \frac{n_e \cdot F}{PM} = \frac{n_e \cdot 26800 \text{ (mA.h)}}{PM \text{ (g)}}$$

- Grado de inserción (y): El grado de inserción, referido al contenido relativo en Li^+ en la fase “litiada”, se calcula mediante la ley de Faraday, teniendo en cuenta la corriente aplicada (I), el tiempo empleado para realizar un ciclo completo de carga o descarga (t) y la cantidad de masa activa del material presente en el electrodo (m_a):

$$y = \frac{I(\text{mA}) \cdot t(\text{h}) \cdot PM(\text{g})}{m_a(\text{g}) \cdot F(\text{mA.h})}$$

- Capacidad de carga específica real (Q): En la práctica, y debido a diversas causas (intensidad de la corriente, historia de la batería, factores de fabricación, etc.), el valor de la capacidad teórica es prácticamente inalcanzable. Para calcular la capacidad real haremos uso de la ecuación anterior, pero teniendo en cuenta el grado de inserción real:

$$Q = \frac{y \cdot 26800 \text{ (mA.h)}}{PM(\text{g})} = \frac{I(\text{mA}) \cdot t(\text{h})}{m_a(\text{g})}$$

Al realizar este tipo de medidas, necesitamos conocer las tensiones máxima y mínima de corte y aplicar la corriente deseada, con la cual pretendemos alcanzar la capacidad teórica en un tiempo determinado. El tiempo que tarda en alcanzar el electrodo la capacidad teórica máxima se denomina velocidad de inserción. Usualmente en la literatura esta se expresa como:

$$I = C/t$$

Donde I es la corriente que hay que aplicar para que la batería se descargue en un tiempo t . Es decir, que si queremos observar el comportamiento de la batería para ciclados lentos podríamos aplicar $I=C/10$, mientras que si queremos observar su comportamiento a velocidades más altas podríamos observar su comportamiento a $I=C$ o $I=3C$.

Estos experimentos se realizaron en corriente continua (dc) con una fuente de corriente Keithley 220 como galvanostato y un multímetro digital Fluke 8840A para medir el voltaje de la batería, conectados entre sí a un ordenador que controla la automatización del proceso.

2.2.13.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La espectroscopia de impedancia electroquímica es un método electroquímico que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (AC) aplicada a un electrodo y la consiguiente respuesta que esta genera en el sistema.

Cuando aplicamos a un sistema una señal eléctrica sinusoidal monocromática de la forma:

$$v(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$$

dónde $v(t)$ es el voltaje de amplitud V_m y ω la frecuencia, la intensidad eléctrica de la respuesta vendrá dada por:

$$i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$$

dónde θ es el desfase entre la corriente y el voltaje. Podemos definir la impedancia Z como:

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} \rightarrow |Z| = \frac{V_m}{I_m} \rightarrow Z(\omega) = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z)$$

La impedancia es pues una magnitud que depende de la frecuencia de la señal aplicada y se puede expresar en términos de una magnitud compleja (parte real e imaginaria).

Para poder interpretar los resultados de impedancia, los datos se representan habitualmente en forma de impedancia compleja o diagramas de Nyquist. Estos diagramas son un tipo de representación que relacionan la parte real de la impedancia de un sistema ($\text{Re}(Z)$) con la parte imaginaria ($\text{Im}(Z)$). Generalmente, se representa $\text{Re}(Z)$ en el eje de abscisas e $\text{Im}(Z)$ en el de ordenadas, dibujándose una curva donde cada punto está asociado al valor de la impedancia para una frecuencia determinada. De esta forma, se caracteriza la impedancia global del sistema. En la Figura 2.16. (a) se puede observar un diagrama de Nyquist típico para una batería de ion litio. En este se pueden observar dos semicírculos correspondientes al rango de frecuencias medias y altas. Dichos semicírculos están relacionados con la resistencia iónica de la lámina de litio (R_i), la resistencia iónica del electrolito (R_e) y la resistencia a la transferencia de carga de nuestro material activo (R_{tc}). Además, se puede observar una línea recta procedente de frecuencias bajas, que está relacionada con procesos de difusión^{38,39}.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia se utilizan circuitos equivalentes, también llamados circuitos de Randles, que se construyen mediante una combinación de elementos eléctricos pasivos que tiene un comportamiento similar al del electrodo estudiado. De esta forma, el sistema electroquímico se puede representar por una resistencia en paralelo con un condensador (simulando la interfase electrodo/electrolito), siendo C_{dl} la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrolito y C_g la capacidad geométrica. Además, para poder reproducir el efecto de la impedancia involucrada en la transferencia de corriente iónica, se incluye a bajas frecuencias en el circuito equivalente un elemento adicional, W_s , la impedancia de Warburg. Esta impedancia está directamente relacionada con la difusión de iones^{39,40}. En la Figura 2.16. (b) se representa el circuito equivalente.

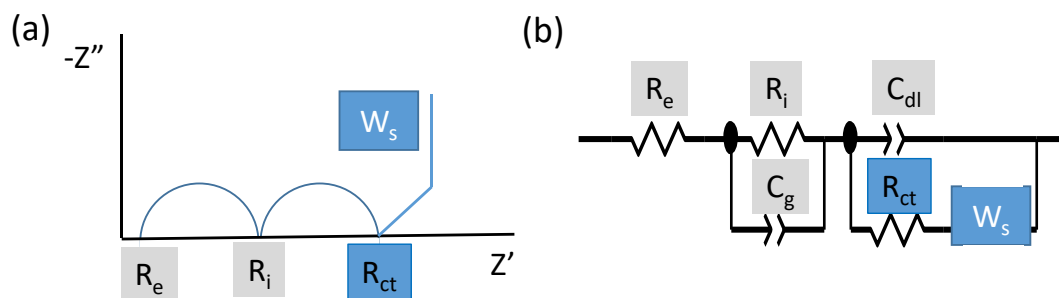


Figura 2.16. Diagrama de Nyquist para una batería de ion litio (a) y su circuito de Randles equivalente (b).

En la Figura 2.17 se muestra un esquema de los procesos de difusión del litio en los electrodos y sus resistencias equivalentes en una batería de ion litio.

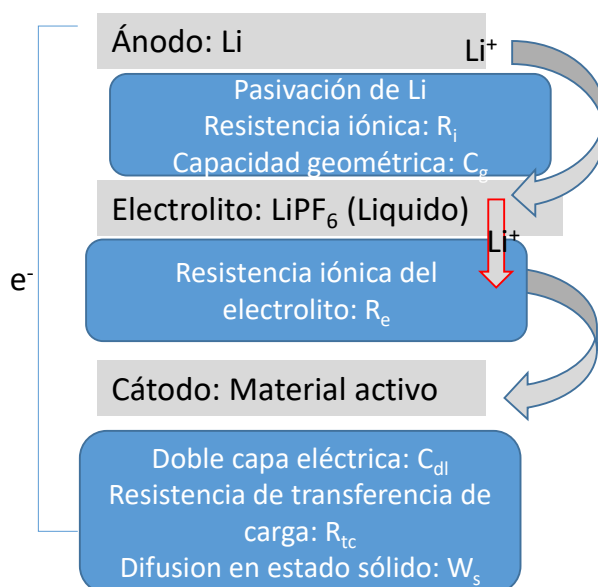


Figura 2.17. Esquema de los procesos de difusión del litio referente a las resistencias respectivas a cada electrodo en una batería de ion litio.

Las medidas de impedancia se efecturaon con un equipo analizador de respuesta en frecuencia (FRA, *Frequency Response Analyzer*) SOLARTRON 1255 acoplado a un potencióstato PARC 273 A. La adquisición y el tratamiento de los datos se han realizado con los programas Zplot y Zview.

2.3 Referencias.

1. Mantzaris, N. V. Liquid-phase synthesis of nanoparticles: Particle size distribution dynamics and control. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 4749–4770 (2005).
2. Recipes, R. *Graphene Oxide - Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. (Springer International, 2015). doi:10.1039/c2jm32231e
3. Jalili, R. *et al.* Organic Solvent-Based Graphene Oxide Liquid Crystals: A Facile Route toward the Next Generation of Self-Assembled Layer-by-Layer Multifunctional 3D Architectures. *ACS Nano* **7**, 3981–3990 (2013).
4. Starodub, E., Bartelt, N. C. & McCarty, K. F. Oxidation of Graphene on Metals. *J. Phys. Chem. C* **114**, 5134–5140 (2010).
5. Park, S. *et al.* NO₂ gas sensor based on hydrogenated graphene. *Appl. Phys. Lett.* **111**, (2017).
6. B.C. Brodie. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Society London* **149**, 249–259 (1859).
7. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
8. Revision, A. D. E. Cerámica y Vidrio Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación.
9. Páez, J. E. R., Moure, C., Duran, P. & Fernández, J. F. Cerámica y Vidrio Producción de partículas de ZnO utilizando un proceso de precipitación controlada. **140**, 136–140 (1997).
10. Peng, X., Wickham, J. & Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: ‘Focusing’ of size distributions [15]. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343–5344 (1998).
11. Park, J., Joo, J., Soon, G. K., Jang, Y. & Hyeon, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4630–4660 (2007).
12. Ibrahim, A. & Abubakar, B. A. Some wet routes for synthesis of hematite nanostructures. *African J. Pure Appl. Chem.* **7**, 114–121 (2013).
13. Mohapatra, M., Gupta, S., Satpati, B., Anand, S. & Mishra, B. K. pH and temperature dependent facile precipitation of nano-goethite particles in Fe(NO₃)₃-NaOH-NH₃NH₂HSO₄-H₂O medium. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **355**, 53–60 (2010).
14. Villacís-García, M. *et al.* Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Bol. la Soc. Geol. Mex.* **67**, 433–446 (2015).
15. Jiang, Z. *et al.* Control of Earth-like magnetic fields on the transformation of ferrihydrite to hematite and goethite. *Sci. Rep.* **6**, 1–11 (2016).
16. Yang, J., Martens, W. N. & Frost, R. L. Transition of chromium oxyhydroxide nanomaterials to chromium oxide – a Hot Stage Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1142–1146 (2011).
17. Jaswal, V. S., Arora, A. K., King, M., Gupta, V. D. & Singh, J. Synthesis and characterization of chromium oxide nanoparticles. *Orient. J. Chem.* **30**, 559–566 (2014).
18. Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Velmathi, S. & Chandra Bose, A. Preparation of h-MoO₃ and α-MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14761 (2013).
19. Lunk, H. J. *et al.* ‘Hexagonal molybdenum trioxide’ - Known for 100 years and still a fount of new discoveries. *Inorg. Chem.* **49**, 9400–9408 (2010).
20. Song, Y., Zhao, Y., Huang, Z. & Zhao, J. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO₃, α-MoO₃*½H₂O and h-/α-MoO₃composites) and their photochromic properties study. *J. Alloys Compd.* **693**, 1290–1296 (2017).
21. Chen, C., Kong, W., Duan, H.-M. & Zhang, J. Theoretical simulation of reduction mechanism of graphene oxide in sodium hydroxide solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12858–12864 (2014).
22. Shih, C.-J., Lin, S., Sharma, R., Strano, M. S. & Blankschtein, D. Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir* **28**, 235–241 (2012).
23. Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., Choi, Y. L., Chang, Y. Y. & Yang, J. K. Studies on removal of Pb(II) and Cr(III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent. *Hydrometallurgy* **165**, 64–72 (2016).

24. Yang, S. *et al.* Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **457**, 100–106 (2014).
25. Diffraction, X. X-Rays and Diffraction 1.1. in 3–4
26. Carrassi, a & Abati, S. [Introduction to scanning electron microscopy]. *Mondo Odontostomatol.* **29**, 29–36 (2007).
27. Reimer, L. & Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation. Springer series in optical sciences* **51**, (2008).
28. I. J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed., Plenum Press, New York (1992).
29. Weber, W. H. & Merlin, R. Raman Scattering in Materials Science. **42**, 6221 (2000).
30. Semiconductor Characterization Techniques BT - Fundamentals of Solid State Engineering. in (ed. Razeghi, M.) 521–549 (Springer US, 2006). doi:10.1007/0-387-28751-5_13
31. D. L. Pavia, G. M. Lapman, G. S. K. *Introduction to Spectroscopy.* (2000).
32. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714 (1972).
33. Rehr, J. J. & Albers, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621–654 (2000).
34. Rehr, J. J. & Albers, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B* **41**, 8139–8149 (1990).
35. Josephson, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Lett.* **1**, 251–253 (1962).
36. Josephson, B. D. The discovery of tunnelling supercurrents. *Proc. IEEE* **62**, 838–841 (1974).
37. Álvarez, A. V. Inserción electroquímica de litio en materiales nano-y micro-estructurados aplicación en baterías recargables. (2002).
38. Reitz, W. A Review of: “Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications”. *Mater. Manuf. Process.* **21**, 425–425 (2006).
39. Hu, Y. & Wang, Y.-Y. Real-Time Battery Model Identification Using a Two Time-Scaled Approach. *IEEE Transactions on control systems technology, Vol. 23*, **3**, 1180-1188 (2015).
40. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications. Electrochem. I.* (John Wiley & Sons, Inc, 1944). doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9

- CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA Y SUS *COMPOSITES* -

Capítulo 3

3.1 Introducción.

El óxido de hierro (III) se puede presentar en cuatro polimorfos distintos: α -Fe₂O₃ (hematita), β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ (maghemita) y ε -Fe₂O₃ ¹. En concreto, la hematita se presenta en la naturaleza como el óxido de hierro más estable, lo que sumado a su bajo coste de producción, no toxicidad, bajo impacto medioambiental y su alta resistencia a la corrosión, explica su interés desde el punto de vista científico y tecnológico ². En los últimos años, el desarrollo de nuevos dispositivos y sistemas de almacenamiento de energía ha dado lugar a la búsqueda de rutas de síntesis para la obtención de este óxido a escala nanométrica, puesto que a esta escala se han observado cambios en sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, que dependen no solo del tamaño sino de la morfología de las nanopartículas obtenidas ³.

En concreto, una de las aplicaciones *a priori* más prometedoras de las nanopartículas de α -Fe₂O₃ está relacionada con su uso en ánodos de baterías de ión-litio, no sólo por su alta estabilidad, sino también por la alta capacidad teórica que este óxido presenta (1007 mA.h/g) ⁴. Sin embargo, se ha observado que estas presentan baja retención de carga y eficiencia coulombica. Para abordar este problema, se plantearon distintas rutas de síntesis y de funcionalización de las nanopartículas, tales como cambios en su morfología o el recubrimiento de su superficie con fases alotrópicas de carbono o polímeros conductores ⁴. Sin embargo, la mayoría de estas rutas de síntesis permiten obtener una cantidad de material limitada, además de tratarse de métodos relativamente sofisticados y costosos.

En este capítulo se describe la caracterización química, estructural y morfológica de las nanopartículas de hematita (α -Fe₂O₃) y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de

grafeno. Estos fueron obtenidos mediante un proceso químico vía húmeda basado en un método de precipitación de hidróxidos y su posterior tratamiento térmico, tal y como se ha detallado en las secciones 2.1.2.1 y 2.1.3., método que nos permite obtener una alta cantidad de material en un proceso de síntesis relativamente sencillo.

También se ha realizado un estudio detallado de la estabilidad y la transformación de los hidróxidos obtenidos en la primera etapa del proceso. Esto nos ha permitido optimizar las condiciones de síntesis para la obtención final de las nanopartículas de hematita, así como una mejor comprensión de la formación de distintos hidróxidos según las condiciones de síntesis empleadas.

3.2 Caracterización y estabilidad de hidróxidos de hierro.

La primera etapa de caracterización de este capítulo se centra en el estudio del precipitado obtenido antes del tratamiento térmico, ya que como se ha comentado anteriormente, esta es necesaria para tener un mejor control sobre el producto final.

La identificación de las fases se ha realizado en primer lugar mediante difracción de rayos X. Al no tratarse del producto final y bien cristalizado, la realización de estas medidas se llevó a cabo en un sincrotrón para asegurar una mejor resolución y mayor intensidad de los máximos de difracción. Para ello se utilizó una longitud de onda $\lambda=0.619 \text{ \AA}$ y un paso de $0.019^\circ/\text{segundo}$. La muestra se colocó en un capilar de sílice, el cual genera una señal de difracción ancha centrada en $\sim 21^\circ$. En la Figura 3.1 se puede observar cómo, en el caso del precipitado aislado y los composites con grafeno y grafito, todos los máximos de difracción se pueden indexar de acuerdo a la fase ortorrómbica del oxihidróxido de hierro conocido como goetita, $\alpha\text{-FeOOH}$ (JCPDS 00-002-0272), con parámetros de red $a = 4.587 \text{ \AA}$, $b = 9.937 \text{ \AA}$, $c = 3.015 \text{ \AA}$ y grupo espacial $Pbnm$. En el caso de los composites con grafeno y grafito, se aprecian también los máximos de difracción correspondientes al alótropo de carbono (JCPDS 96-901-2231). Es importante mencionar que la posición de los máximos de difracción coincide para ambos materiales, siendo más intensos en el caso del grafito debido al apilamiento de un mayor número de monocapas de carbono, que da lugar a una mayor intensidad de difracción ⁵. Por otro lado, en el caso del composite con GO, se observa que el producto inicial obtenido en la precipitación se puede identificar con una fase poco cristalina y estequiometría ambigua de oxihidróxido de hierro hidratado ($\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), conocida como ferrihidrita de seis líneas (asignación debida al número de máximos de difracción que se pueden observar en el correspondiente difractograma) ^{6,7}. Como se ha descrito en el capítulo 2, este cambio de producto en el precipitado es debido al cambio en el ajuste del pH en la ruta de síntesis. Asimismo, podemos observar los máximos de difracción correspondiente al GO, en primer lugar el máximo común y característico situado en $\sim 11^\circ$ (001) ⁸ y un segundo máximo en $\sim 43^\circ$ correspondiente a materiales de carbono desordenados ⁹.

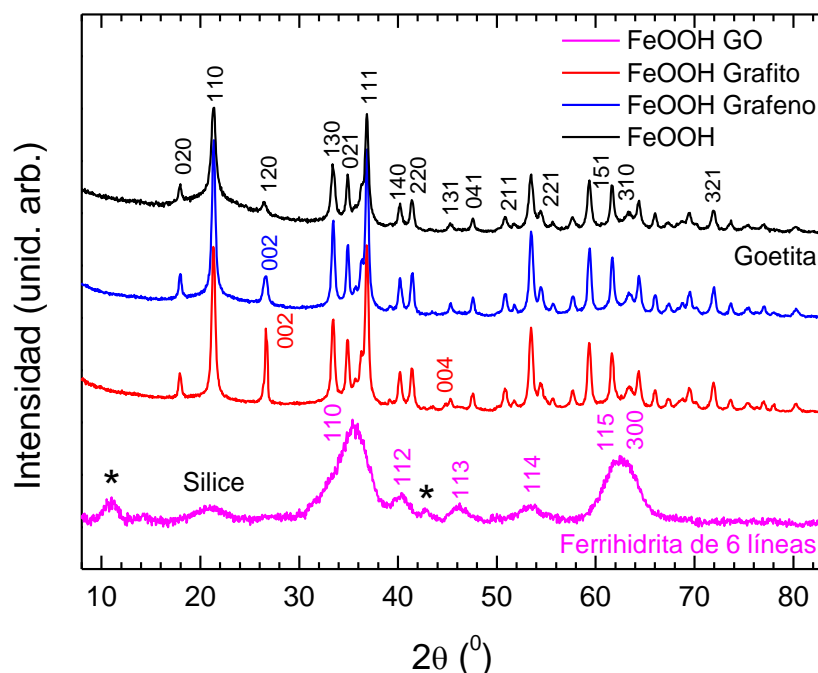


Figura 3.1. XRD de los hidróxidos precursores de las muestras de Hematita (negro), HemaGO (rosa), HemaGrafe (rojo) y HemaGrafi (azul). Los índices de Miller señalados corresponden a goetita (negro), ferrihidrita de 6 líneas (rosa), grafito (azul) y grafeno (rojo). Los máximos de difracción correspondientes al óxido de grafeno se señalan con un asterisco *.

Asimismo, se realizaron difractogramas *in situ* en función de la temperatura para observar la transformación al producto final y conocer exactamente la temperatura a la que se produce el cambio de fase. Haciendo uso del mismo capilar de sílice, las muestras se calentaron a 10 °C/min durante un tiempo de 30 minutos en cada temperatura de medida.

Se puede observar en la Figura 3.2, que en el caso de la goetita aislada y sus *composites* con grafeno y grafito la transformación a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es directa, sin formación de óxidos de hierro intermedios, y tiene lugar a 250 °C. Esta transformación se ha descrito como una transformación topotáctica, donde: $a_G = 2a_H$, $b_G = (a_H + 2b_H)/2$ y $c_G = c_H/3$ (correspondiendo los subíndices “G” a la goetita, y los “H” a la hematita)^{10,11}.

Por otro lado, en el caso de la muestra con GO se puede observar en la Figura 3.3 que la transformación empieza a tener lugar a 400 °C, pero, al igual que en los casos anteriores, no se observa ninguna otra fase intermedia durante la transformación. Al contrario que la ferrihidrita de dos líneas, la cual se espera que en su transformación transite previamente a goetita¹², se ha demostrado que la ferrihidrita de seis líneas presenta suficiente estabilidad para transitar directamente a hematita¹³. Por otro lado, cabe destacar que la observación del pico de GO deja de ser evidente a partir de la primera temperatura de calcinación (200 °C). Este hecho, como se demostrará posteriormente, no se debe a la descomposición del material al aumentar la temperatura, sino a su bajo grado de cristalinidad y alto desorden estructural.

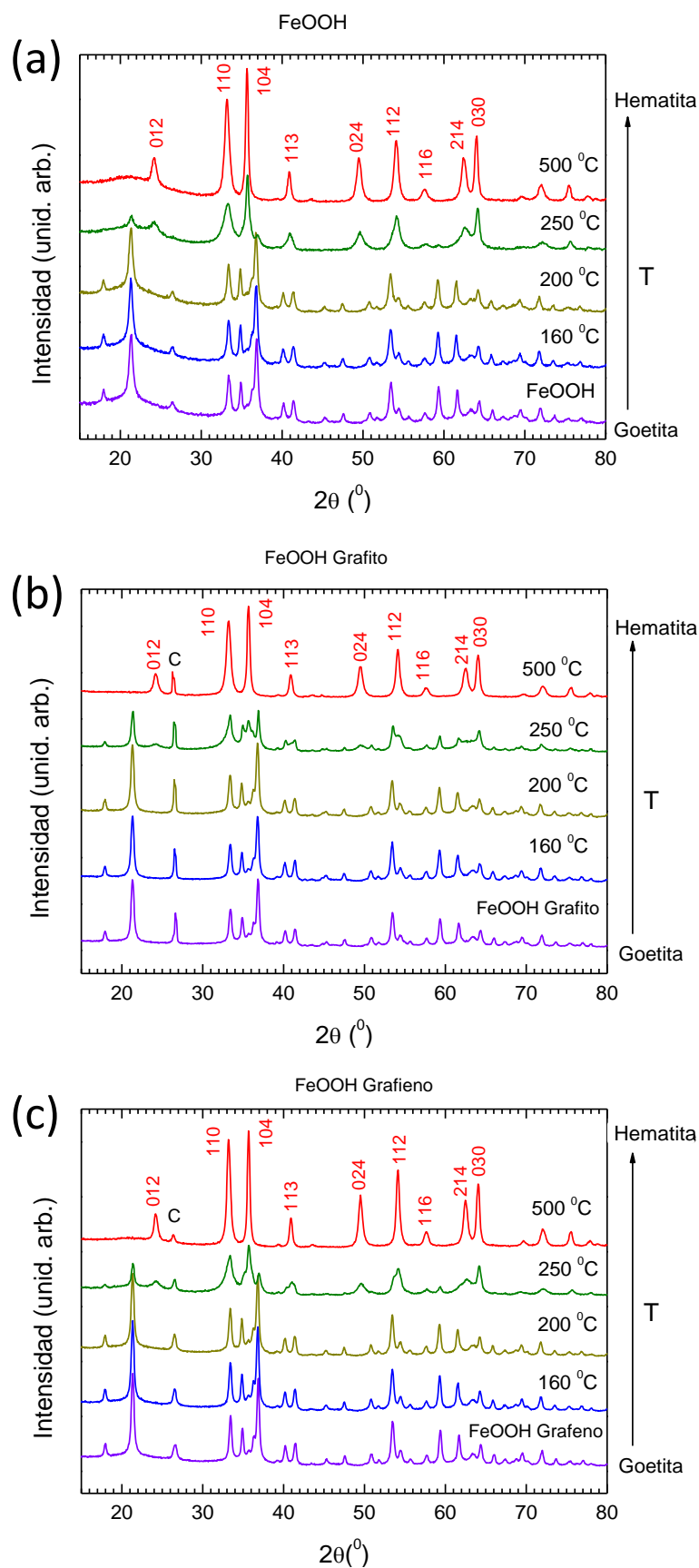


Figura 3.2. Termodifractogramas de las muestras (a) FeOOH (b) FeOOH Grafito y (c) FeOOH Grafeno. Los índices cristalográficos indicados en rojo son los correspondientes a la hematita, producto final de la transformación de fase al aumentar la temperatura.

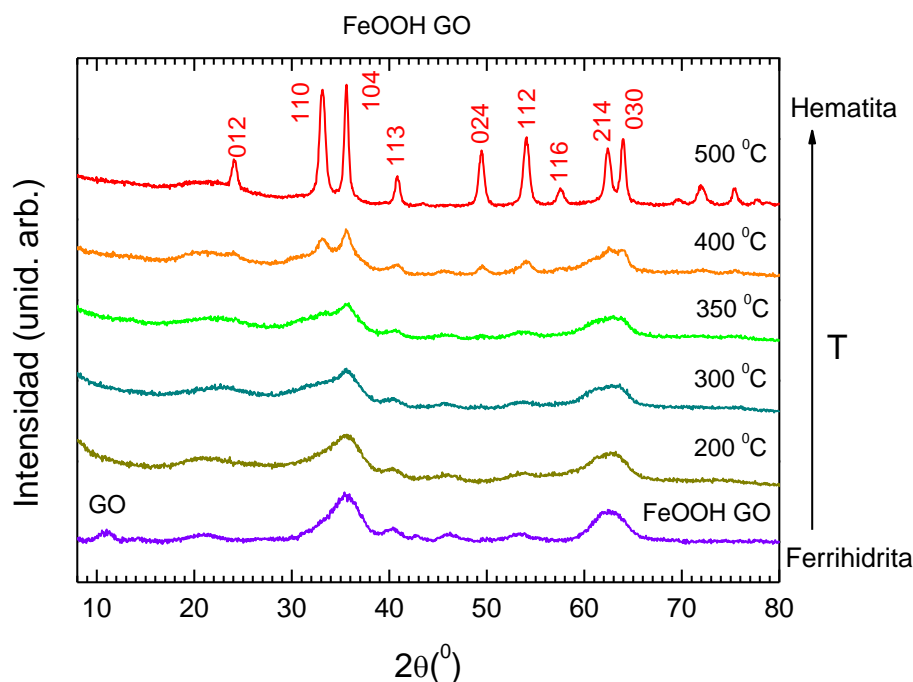


Figura 3.3. XRD en función de la temperatura de la muestra FeOOH GO. Los índices cristalográficos indicados en rojo son los correspondientes a la hematita, producto final de la transformación de fase al aumentar la temperatura.

Para complementar el estudio de la transformación, se realizaron medidas de XAS, también con radiación sincrotrón, en función de la temperatura. De este modo, se pudo estudiar la evolución del entorno cristalino local de los átomos de los hidróxidos de hierro durante su transformación en hematita.

En primer lugar, se realizó el estudio del XANES de la muestra de FeOOH (Figura 3.4. (a)), transformación análoga para las nanopartículas aisladas y los *composites* con grafeno y grafito, y de la de FeOOH GO (Figura 3.4. (b)), en función de la temperatura a lo largo del borde de absorción K del hierro. Esta transformación se comparó con una muestra de referencia de hematita. Se puede observar en todos los espectros un borde de absorción abrupto en ~ 7120 eV, característico del borde K del hierro. En el caso de la muestra de FeOOH, inicialmente observamos un espectro similar al previamente reportado para la goetita¹⁴, donde se aparece un pequeño máximo situado en ~ 7132 eV. Conforme aumentamos la temperatura, dicho pico va perdiendo peso relativo en el espectro y aparece un nuevo máximo centrado en 7134.5 eV, característico del XANES de la hematita. Este máximo se empieza a hacer notable a partir de 250 °C, es decir que es a partir de esta temperatura cuando comienza la transformación, lo cual está de acuerdo con lo observado en XRD. La muestra de FeOOH GO presenta inicialmente un espectro similar al del FeOOH, pero con una señal más débil, en la cual no se hace tan notable la presencia del pequeño máximo inicial. Esto se encuentra nuevamente de acuerdo con lo reportado para el XANES de la ferrihidrita¹⁴. Al igual que en el caso anterior, se observa como al aumentar la temperatura el espectro va tomando una forma similar al espectro de la hematita. En este caso, el pico centrado en 7134.5 eV

empieza a ganar peso a partir de los 400 °C, nuevamente de acuerdo con la temperatura de transición observada en XRD.

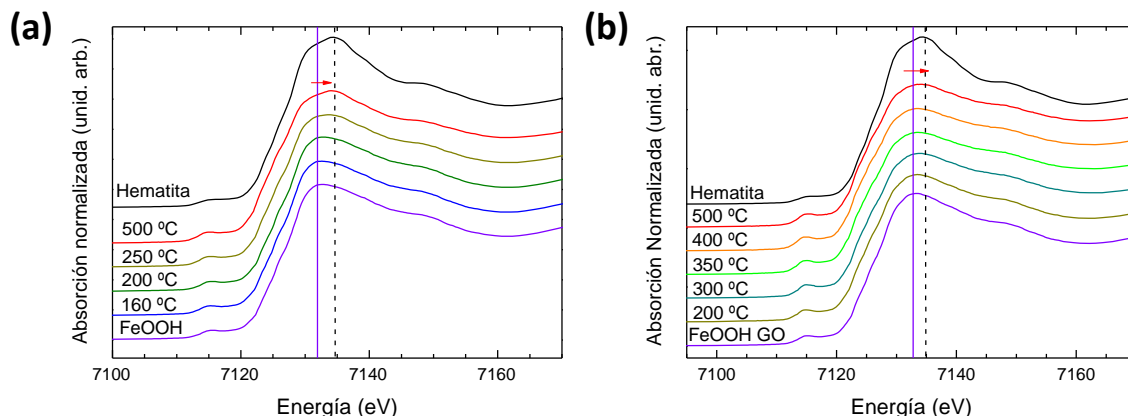


Figura 3.4. XANES del borde de absorción K del Fe de las muestras (a) FeOOH y (b) FeOOH GO.

En el XANES de los óxidos e hidróxidos de hierro con estructuras no centrosimétricas - como es el caso de la goetita, ferrihidrita y hematita (Fe^{3+} con coordinación octaédrica) - se puede observar un pre-borde o pre-pico relacionado con las transiciones $1s \rightarrow 3d$ ¹⁵. A partir del estudio del mismo, se puede obtener información valiosa sobre el estado de oxidación del hierro, así como la coordinación y el orden a largo alcance que presentan los átomos en la estructura ¹⁴. Cuando nos encontramos con óxidos o hidróxidos de hierro con estado de oxidación Fe^{3+} , el centroide del pre-pico se sitúa a energías superiores a 7114 eV. Además, este presenta dos contribuciones Voigt a energías inferiores a 7115 eV relacionadas con las transiciones $1s \rightarrow 3d$ y de una a tres contribuciones gaussianas a energías superiores. El origen de estas últimas aún no está bien establecido. Sin embargo, se ha observado que están directamente relacionadas con el grado de polimerización de $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ y el orden a largo alcance en la estructura de la muestra ¹⁴.

En la Figura 3.5 se puede observar la evolución del pre-pico de la muestra de FeOOH. Inicialmente observamos dos contribuciones tipo Voigt centradas en 7113.1 y 7114.5 eV, las cuales se mantienen constantes durante toda la transformación, y dos contribuciones gaussianas centradas en 7115.3 y 7116.9 eV con una anchura a media altura de 1.6 eV. Esta deconvolución coincide con la observada para la goetita ¹⁴. Al aumentar la temperatura a 160 °C, se observa que la forma del pre-pico se mantiene constante, indicando que aún no se ha comenzado a deshidroxilar la muestra. A 200 °C y 250 °C observamos como progresivamente la primera gaussiana (banda de color verde en la Figura 3.5) va disminuyendo su anchura a media altura (1.55 y 1.5 eV respectivamente) lo que indica la pérdida de enlaces $-\text{OH}$. Mientras, la segunda (banda de color morado en la Figura 3.5) aumenta su anchura a media altura, indicando la ganancia de orden a mayor alcance y la aparición de transiciones relacionadas con segundos vecinos (1.8 y 1.9 eV). Finalmente, observamos a 500 °C la aparición de una

tercera gaussiana (banda de color rosa) con una anchura a media altura de 1.6 eV, que indica la formación de hematita con un alto grado de orden cristalino a largo alcance.

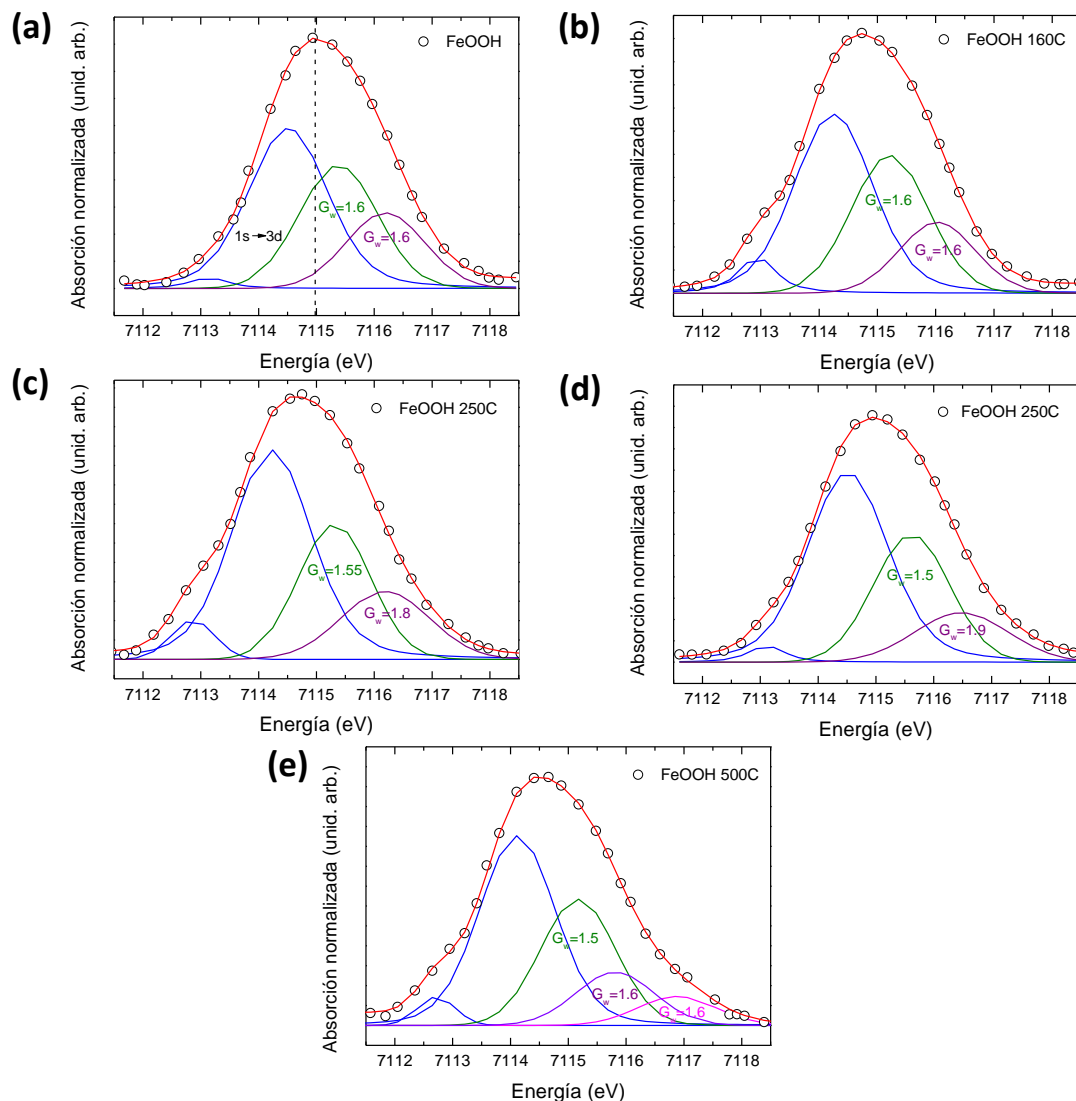


Figura 3.5. Análisis del pre-pico de la muestra FeOOH a distintas temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 160 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C y (e) 500 °C.

Por otro lado, en la Figura 3.6 se observa la evolución del pre-pico de la muestra de FeOOH GO. En este caso, inicialmente volvemos a tener las dos contribuciones tipo Voigt centradas en 7112.9 y 7114.3 eV, las cuales nuevamente se mantienen constantes durante toda la transformación. En esta ocasión, se observa una única contribución gaussiana centrada en 7115.4 eV con una anchura a media altura de 2.2 eV. Esta deconvolución coincide con la previamente reportada para la ferrihidrita¹⁴. Al aumentar la temperatura a 160 y 300 °C, la gaussiana disminuye progresivamente su anchura a media altura a 1.8 y 1.6 eV, lo cual indica la deshidroxilación gradual de la ferrihidrita. A 400 °C y 500 °C, se puede observar la aparición de una segunda gaussiana con una anchura inicial de 1.5 eV la cual aumenta a 1.6 eV al aumentar la temperatura. Esto indica la transformación de la ferrihidrita y su ganancia de orden a

largo alcance ¹⁴. Cabe destacar que, en este caso, no se observa una tercera gaussiana, lo que indica que el grado de orden cristalino de la muestra de FeOOH GO es menor que el de FeOOH. Este resultado se encuentra de acuerdo con lo observado mediante XRD, donde la comparación de los correspondientes difractogramas (Figura 3.2.(a) y Figura 3.3) muestra cómo en el caso del FeOOH GO los máximos poseen menor intensidad y mayor anchura.

Finalmente, es importante destacar que en ninguna de las muestras analizadas se han observado contribuciones a energías inferiores a 7112 eV, lo cual indica que no existen estados de oxidación del Fe distintos del 3+.

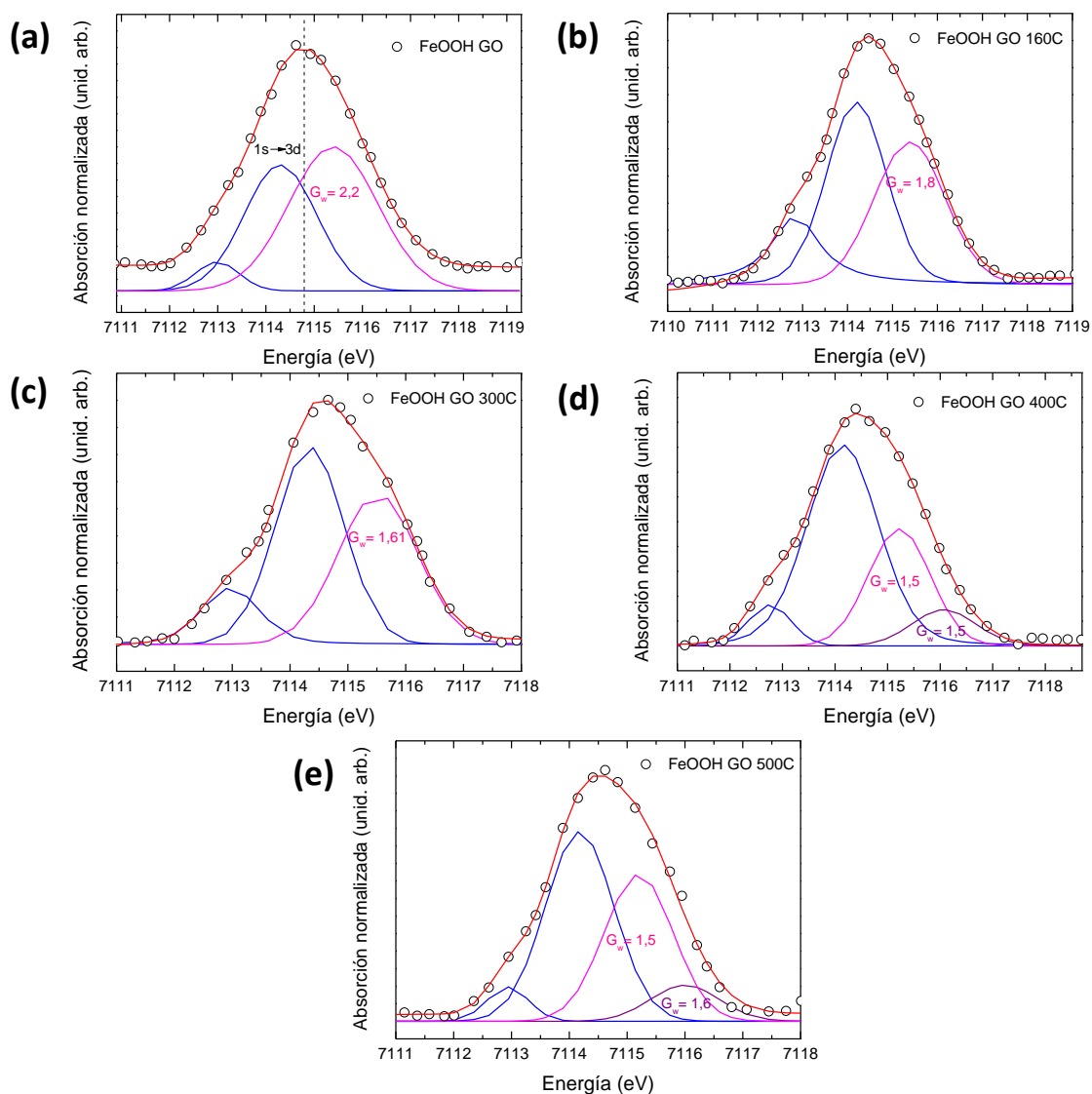


Figura 3.6. Análisis del pre-pico de la muestra FeOOH GO a distintas temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 160 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C y (e) 500 °C.

Para conocer en detalle la estructura de las muestras y detectar la existencia de fases que, por encontrarse en concentraciones reducidas y/o con baja cristalinidad, pudieran no observarse en las medidas de XRD, se realizaron también medidas de espectroscopia Raman en un microscopio confocal. En la Figura 3.7 se muestra el espectro Raman correspondiente a la muestra de FeOOH. En este se observan máximos centrados en 165, 204, 247, 300, 386, 399, 479 y 552 cm^{-1} , todos correspondientes a la fase $\alpha\text{-FeOOH}$ ^{16,17}, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante XRD. Además, se puede observar una banda ancha centrada en 698 cm^{-1} , la cual ha sido asociada a una vibración Fe-OH característica de oxihidróxidos de hierro¹⁶. Cabe destacar que, a pesar de ser un hidróxido, como se observó mediante XRD éste presenta una buena cristalinidad, mostrando picos relativamente estrechos y bien definidos.

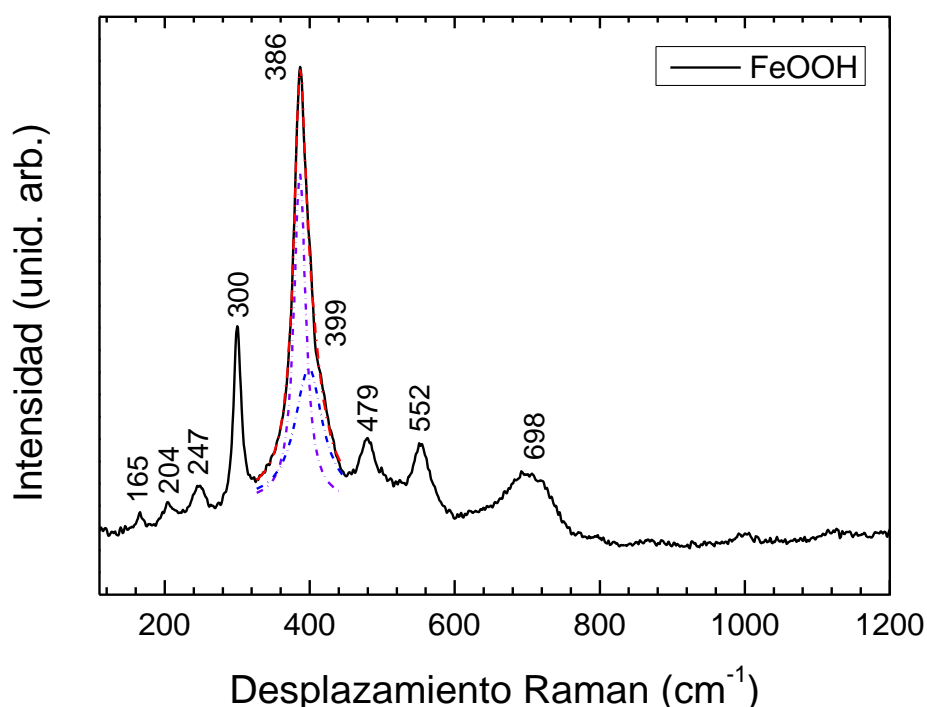


Figura 3.7. Espectro Raman de la muestra FeOOH.

Por otro lado, en las muestras de FeOOH con grafeno y con grafito se observan, además de los picos asociados a los modos de vibración de la goetita, nuevos picos debidos a la contribución del grafeno y del grafito, como muestra la Figura 3.8. Para ambos materiales, encontramos tres bandas características. La banda D, situada en 1330 cm^{-1} , está asociada a la vibración de anillos hexagonales. Esta corresponde a un modo de vibración inactivo en Raman, pero se activa ante la presencia de defectos. En concreto, esta banda está directamente relacionada con el desorden estructural y los defectos extensos de borde. Por otro lado, encontramos la banda G localizada en 1582 cm^{-1} . Esta es debida a una vibración C-C correspondientes un modo óptico longitudinal (E_{2g}) y es propia de materiales de carbono con hibridación sp^2 . A partir de la relación

de intensidades entre la banda D y la G, se puede determinar el grado de desorden de la estructura de los materiales de carbono. En nuestro caso, podemos observar que en el caso del *composite* con grafito la banda D es débil y la banda G se presenta como el pico dominante, siendo este estrecho y bien definido. Esto indica una estructura ordenada y poco defectuosa. En cambio, en el caso del grafeno vemos que esta relación de intensidades se invierte, lo cual sugiere una disminución significativa del tamaño de los dominios sp^2 .

Puede observarse también la presencia de otra banda, la 2D, situada en 2665 cm^{-1} . Esta es muy sensible al orden de apilamiento de las láminas de grafeno a lo largo del eje c y su forma, anchura y posición, permiten determinar el número de monocapas de carbono que presenta nuestro material. En nuestro caso, podemos observar como dicha banda en el *composite* con grafeno se encuentra ligeramente desplazada a menores frecuencias (2665 cm^{-1}), lo cual sugiere un pequeño número de monocapas apiladas¹⁸⁻²¹.

Además, en el caso del grafeno podemos encontrar otras dos bandas. La primera es la D' , situada en 1613 cm^{-1} . Al igual que la banda D, es - *a priori* - inactiva en Raman, pero se activa en presencia de defectos, en concreto por un proceso conocido como *intra-valley* (característico del grafeno). La segunda es la banda $2D+D'$, la cual se encuentra en 3000 cm^{-1} , y está asociada a una combinación de modos de segundo orden¹⁸⁻²¹.

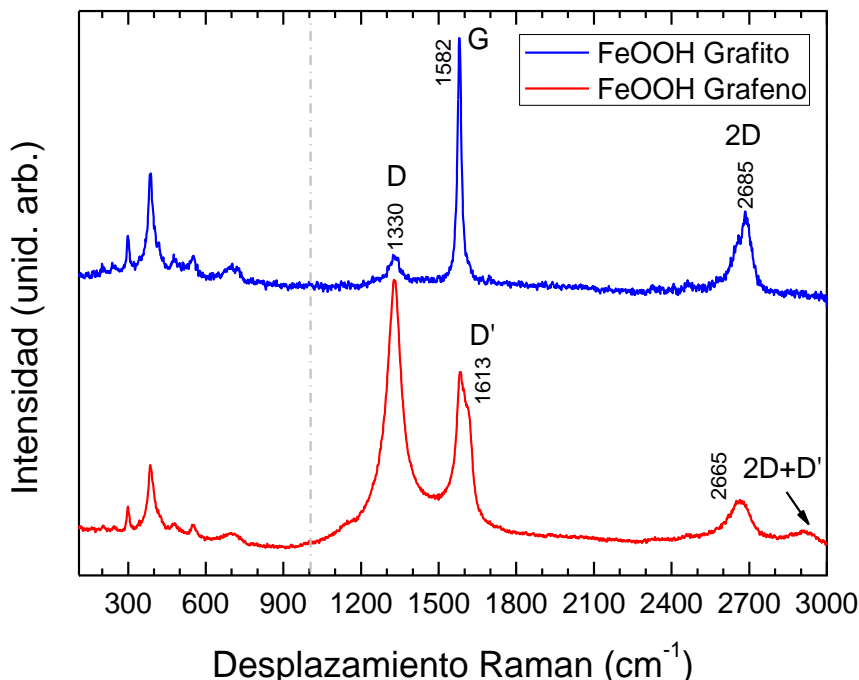


Figura 3.8. Espectro Raman de las muestras FeOOH Grafito (azul) y FeOOH Grafeno (rojo).

El espectro Raman de la muestra FeOOH GO es complicado de medir por dos motivos. Por un lado, si realizamos la medida con un láser rojo (633 nm), en las mismas condiciones que las otras muestras, no podremos observar la vibración asociada a la

ferrihidrita debido a la vibración de las moléculas de agua que se encuentran intercaladas entre las láminas de óxido de grafeno y que ocultan la señal Raman del hidróxido. Una estrategia para deshacernos de estas vibraciones es aumentar la potencia del láser e irradiar la muestra parcialmente para intentar evaporar localmente dichas moléculas. Sin embargo, tal estrategia no puede aplicarse a esta muestra, ya que la irradiación afecta no sólo al óxido de grafeno sino también a la ferrihidrita, provocando la transformación de esta en hematita ^{22,23}. Otra posible solución es utilizar el otro láser disponible en el equipo (UV, 325 nm), el cual no excita las vibraciones de las moléculas de agua. Sin embargo, nuevamente presenta un problema. Los grupos orgánicos (como son $-OH$ ó $-OOH$) son muy sensibles a esta elevada energía y rápidamente se degradan. De modo que, por un lado, provocaremos una foto-reducción del GO (aumento y estrechamiento de la banda G) y por otro lado una degradación parcial de la ferrihidrita. Esto se muestra en la Figura 3.9, donde se comparan los espectros Raman obtenidos para la muestra FeOOH GO con el láser rojo y el UV ²⁴.

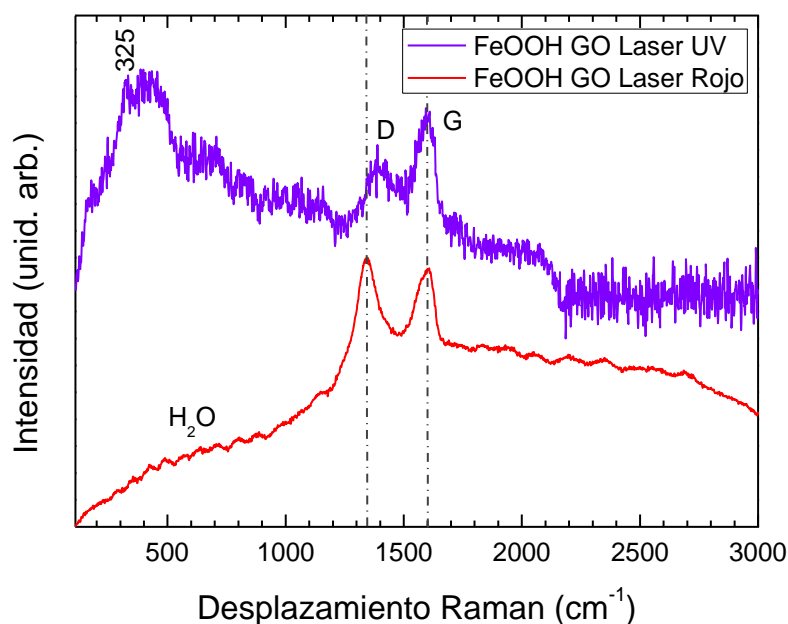


Figura 3.9. Espectro Raman de la muestra FeOOH GO obtenido con distintas longitudes de onda: 325 nm (morado) y 633 nm (rojo).

En el primer caso, podemos observar las bandas características del GO, análogas a las observadas en el caso de las muestras con grafeno y grafito, pero más anchas y con máximos peor definidos como consecuencia de la oxidación y los defectos generados en su tratamiento ²⁵. Las oscilaciones provocadas por las moléculas de H_2O son claramente observables también. En el segundo caso, obtenemos un espectro muy ruidoso y con bandas anchas en la zona correspondiente a las vibraciones de la ferrihidrita ²⁶. El espectro es difícil de analizar, pero su aspecto es similar al reportado para la ferrihidrita de seis líneas, pudiendo discernirse un pico característico en 325 cm^{-1} . Además, se observa el espectro del GO parcialmente reducido, donde la

intensidad de la banda G relativa a la banda D aumenta notablemente en comparación con el espectro obtenido con el láser rojo. Cabe destacar que la banda D se encuentra ligeramente desplazada de un espectro a otro debido a su carácter dispersivo; su posición varía dependiendo de la longitud de onda de excitación.

Como se ha señalado anteriormente, es conocido que la irradiación láser es capaz de producir transformaciones de fase en varios óxidos e hidróxidos de hierro ^{22,27}. En nuestro caso, hemos aprovechado este hecho para poder estudiar en mayor profundidad la transformación de nuestros oxihidróxidos. En los casos del FeOOH y sus *composites* con grafeno y grafito, al irradiar el material precursor con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, aparecen ya los picos característicos de la hematita centrados en 223, 246, 291, 299, 408, 493, 610, 660, 812, 1056, 1104 y 1320 cm^{-1} (los cuales se describirán en detalle posteriormente) ²², corroborándose el resultado obtenido mediante XRD de que la transformación de goetita a hematita es directa sin la formación de ningún otro hidróxido u óxido de hierro. La Figura 3.10 muestra los espectros Raman del FeOOH irradiado durante diferentes tiempos con la densidad de potencia antes mencionada. En ella se puede apreciar, además, como inicialmente el pico más intenso de la goetita (386 cm^{-1}) se puede seguir observando hasta transcurridos 10 s de irradiación, tiempo a partir del cual desaparece y tiene lugar la transformación completa en hematita. Por otro lado, se puede observar como el pico asociado a la vibración -OH se mantiene presente durante toda la irradiación hasta transcurridos 1000 s. Sin embargo, o su intensidad relativa respecto a los picos de hematita va decayendo rápidamente. Cabe destacar que en el caso de los *composites* con grafeno y grafito, la respuesta a la irradiación fue análoga.

Por otro lado, en la irradiación del *composite* de ferrihidrita con GO (Figura 3.11) se puede observar también una transformación directa del oxihidróxido de hierro a hematita. Sin embargo, en este caso no se puede empezar a distinguir la transformación hasta transcurridos 15 s, posiblemente debido a que el espectro sigue encubierto por las vibraciones correspondientes a las moléculas de H_2O del GO. Por otro lado, también se puede observar cómo según aumentamos el tiempo de irradiación, el óxido de grafeno se va degradando; la intensidad relativa de la banda G va disminuyendo hasta que transcurridos 1000 s ya no se observa señal alguna de este compuesto con carbono.

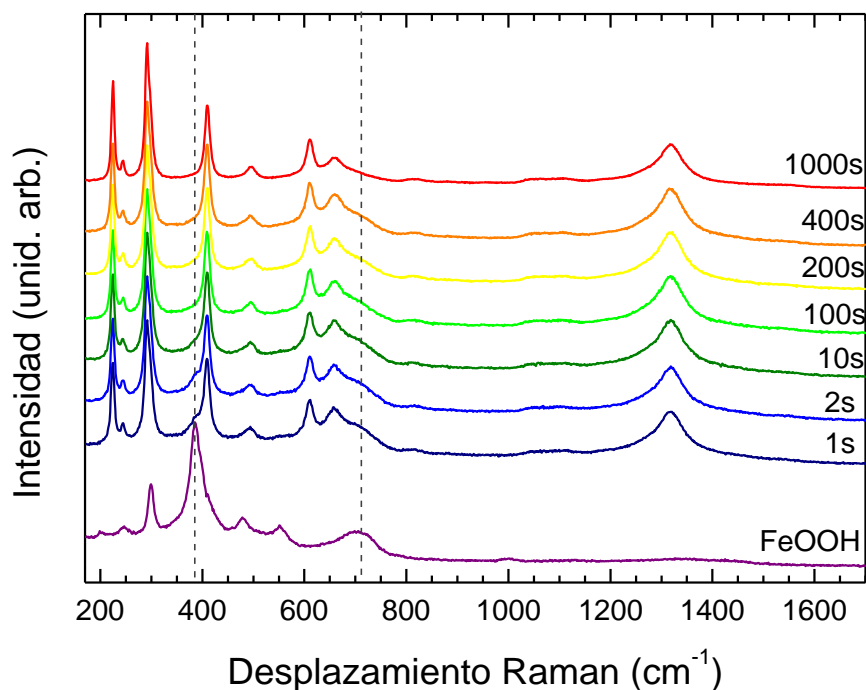


Figura 3.10. Espectro Raman de FeOOH irradiado durante diferentes tiempos con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. La medida de referencia (FeOOH en la figura) se realizó a $2.7 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$, potencia insuficiente para realizar transformación de fase alguna. Las líneas discontinuas marcan la posición del máximo más intenso de la goetita (386 cm^{-1}) y la banda asociada a las vibraciones de los grupos Fe-OH.

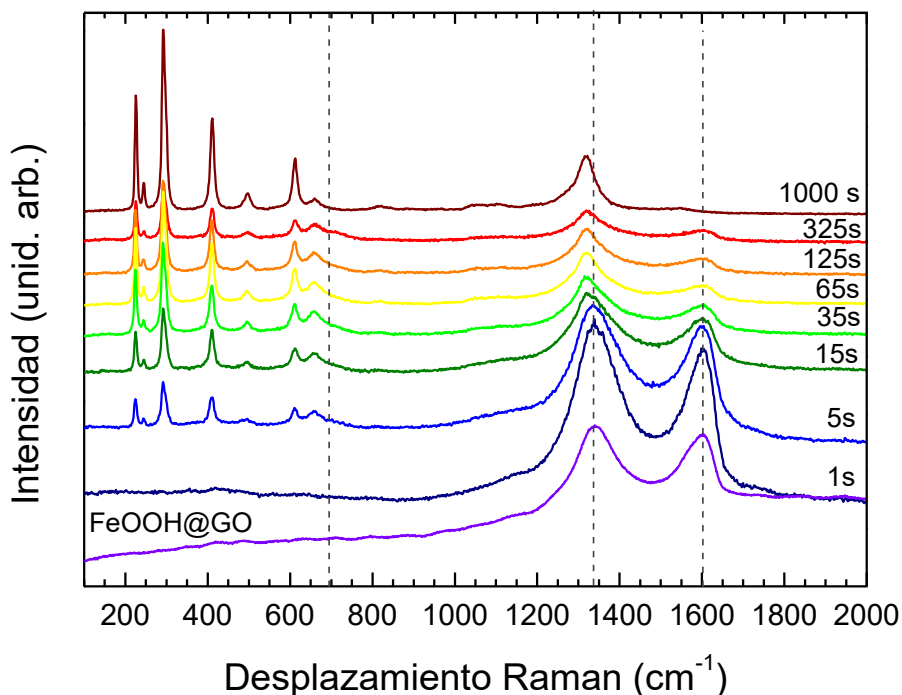


Figura 3.11. Espectro Raman de FeOOH@GO irradiado durante diferentes tiempos con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. La medida de referencia se realizó a $2.7 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$, potencia insuficiente para realizar transformación de fase alguna. Las líneas discontinuas marcan la posición de la banda asociada a las vibraciones de los grupos Fe-OH y las bandas D y G del GO.

3.3 Caracterización de nanopartículas de hematita.

Una vez realizado el tratamiento térmico a los hidróxidos obtenidos en la síntesis, 250 °C en el caso de las nanopartículas de hematita aisladas y sus *composites* con grafeno (HemaGrafe) y grafito (HemaGrafi), 400 °C en el caso del *composite* con GO (HemaGO), se procedió a su caracterización.

Con el fin de estudiar las fases formadas se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X. En la Figura 3.12 se presentan los difractogramas correspondientes a las cuatro muestras (Hematita, HemaGrafe, HemaGrafi y HemaGO). En todos los casos, encontramos que los máximos de difracción se pueden indexar de acuerdo con una celda de simetría romboédrica con parámetros de red $a = b = 5.038 \text{ \AA}$ y $c = 13.77 \text{ \AA}$, que corresponden a la fase hematita deseada (JCPDS 00-024-0072), no encontrando en ningún caso máximos de difracción que se puedan atribuir a otros óxidos de hierro. Adicionalmente, como se ha visto anteriormente en los *composites* con grafeno y grafito, aparecen los máximos de difracción correspondientes al compuesto de carbono (JCPDS 96-901-2231). Tales máximos no se observan en el caso del *composite* con GO, probablemente debido a su baja cristalinidad.

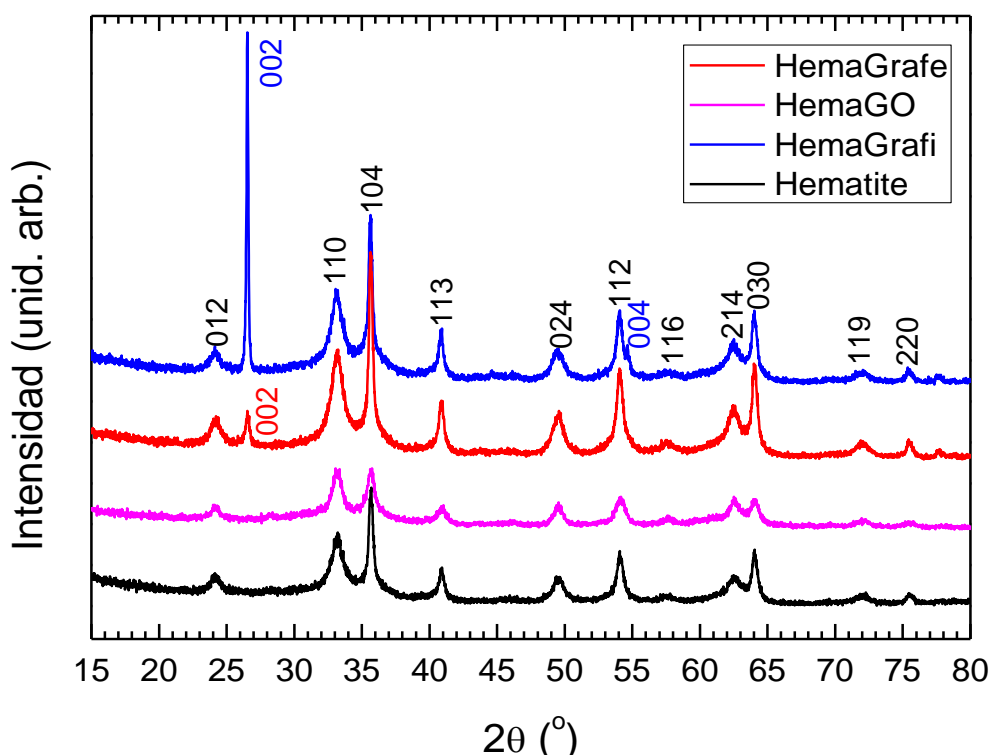


Figura 3.12. XRD de las muestras de Hematita (negro), HemaGO (rosa), HemaGrafe (rojo) y HemaGrafi (azul). Los índices cristalográficos señalados corresponden a hematita (negro), grafito (azul) y grafeno (rojo).

En primera aproximación, el tamaño del dominio cristalino se puede estimar mediante la ecuación de Scherrer ^{28,29}:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

dónde D es el tamaño de dominio cristalino, β es la anchura a media altura referida al máximo de difracción θ y k es la constante de Scherrer o factor de forma, tomada en este caso como $k = 0.9$ (nanopartículas esféricas) ³⁰. En nuestro caso, se ajustó la forma de los máximos de difracción comprendidos entre 20 y 45° a perfiles Voigt, donde la anchura a media altura fue calculada según la ecuación:

$$FMWH = 0.5346 \cdot w_L + \sqrt{0.2166 \cdot w_L^2 + w_G^2}$$

siendo w_L y w_G la anchura de la contribución lorentziana y gaussiana, respectivamente.

Se obtuvieron así tamaños de dominio cristalino comprendidos entre 11 y 17 nm, como puede verse en la

Tabla I:

Tabla I. Tamaño medio del dominio cristalino de las muestras de Hematita y sus respectivos *composites* con grafito, grafeno y GO, según la ecuación de Scherrer.

Material	Tamaño medio (nm)
Hematita	14
HemaGrafi	16
HemaGrafe	15
HemaGO	11

En el estudio de la morfología de las muestras mediante SEM, se observa en todos los casos la presencia de aglomerados con tamaños de decenas de micras (Figura 3.13. (a)). Para el estudio de la composición y distribución espacial de los diferentes elementos presentes, se efectuaron análisis semi-cuantitativos mediante EDS y se obtuvieron los correspondientes mapas composicionales. Los análisis semi-cuantitativos indican una proporción Fe:O de ~ 2:3, de acuerdo con la estequiometría de la hematita. Cabe destacar que en la muestra de GO, la cantidad de oxígeno aumenta notablemente debido a los oxígenos presentes en este último. El pico de carbono en el EDS se observa claramente en los espectros de los *composites*, aunque una cuantificación fiable de este elemento no es posible con esta técnica (Figura 3.13. (b)). El análisis de los mapas composiciones revela una distribución homogénea de Fe y O, donde se aprecia como los aglomerados de nanopartículas se depositan sobre las

láminas de C. En la Figura 3.13. (c) se muestra, como ejemplo representativo, un conjunto de mapas composicionales obtenidos en la muestra HemaGO.

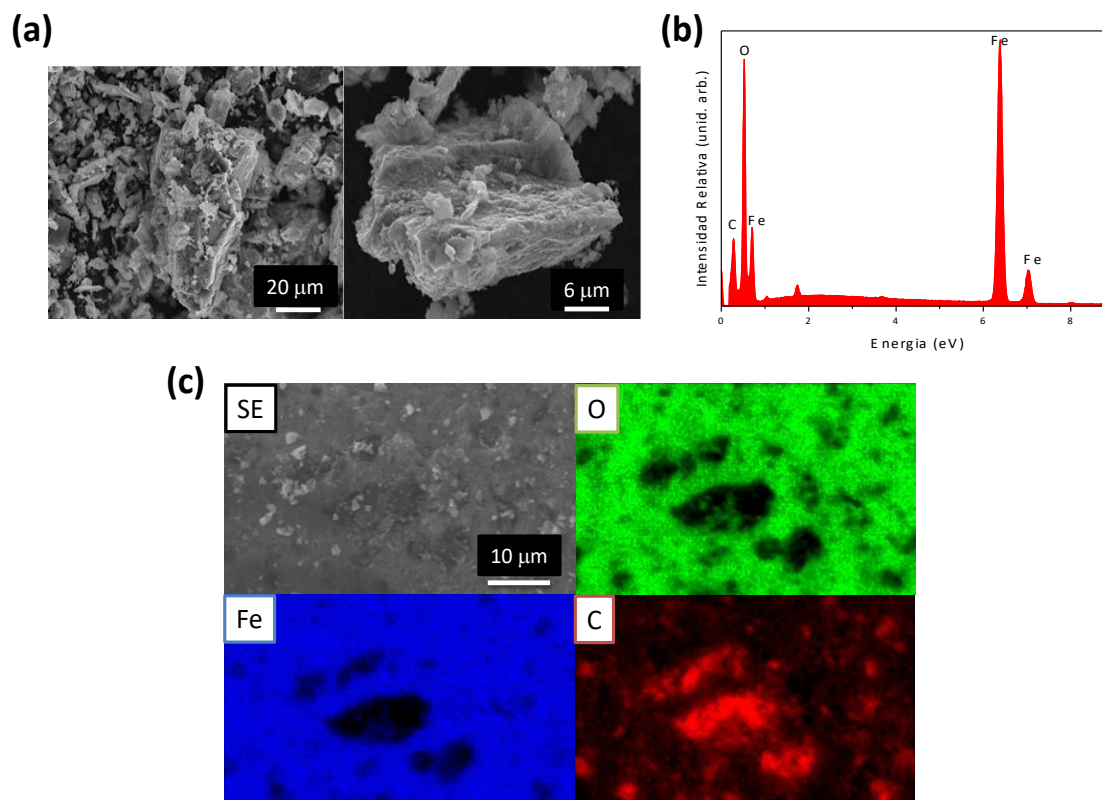


Figura 3.13. (a) Imagen SEM de aglomerados en las muestras HemaGrafi (izquierda) y HemaGrafe (derecha). (b) Espectro EDS de la muestra HemaGrafe. (c) Mapas composicionales de Fe (azul), O (verde) y C (rojo) de la muestra HemaGO.

Para completar el análisis morfológico y micro-estructural de las muestras obtenidas, se realizó un estudio mediante TEM. El análisis de las imágenes a bajos aumentos de la muestra de Hematita (Figura 3.14. (a)), muestra una distribución de tamaños de partícula que se ajusta a una distribución lognormal, siendo el tamaño medio (4.9 ± 1.6) nm. Las nanopartículas presentan una morfología circular, aunque a veces se puede observar una tendencia a mostrar su hábito cristalino de acuerdo con su sistema hexagonal. La Figura 3.14. (b) muestra una imagen HRTEM de las nanopartículas de hematita, mostrándose el correspondiente diagrama FFT a lo largo del eje de zona [010] en la Figura 3.14. (c). Los parámetros reticulares pudieron medirse en imágenes HRTEM como la mostrada en la Figura 3.14. (d), resultando estos coincidir con los característicos de este óxido de hierro.

Respecto a los *composites* HemaGrafi (Figura 3.15), HemaGrafe (Figura 3.16) y HemaGO (Figura 3.17), se puede observar que las nanopartículas de hematita mantienen la misma morfología que en el caso de la muestra anterior. Los tamaños medios están comprendidos entre 4 y 8 nm, en concreto, (7.7 ± 2.0) nm en la muestra HemaGrafi > (6.7 ± 2.5) nm en la HemaGrafe > (4.9 ± 1.6) nm en la Hematita > ($4.4 \pm$

1.6) nm en la HemaGO, siguiendo la misma tendencia de tamaños estimada previamente mediante la ecuación de Scherrer. Sin embargo, se puede observar que el tamaño de partícula calculado mediante dicha ecuación es superior al obtenido mediante TEM. Esto se debe probablemente al uso de una constante de Scherrer válida para dominios de morfología esférica. Por otro lado, cabe destacar que en todos los casos se puede observar como las nanopartículas se distribuyen homogéneamente sobre las láminas de carbono.

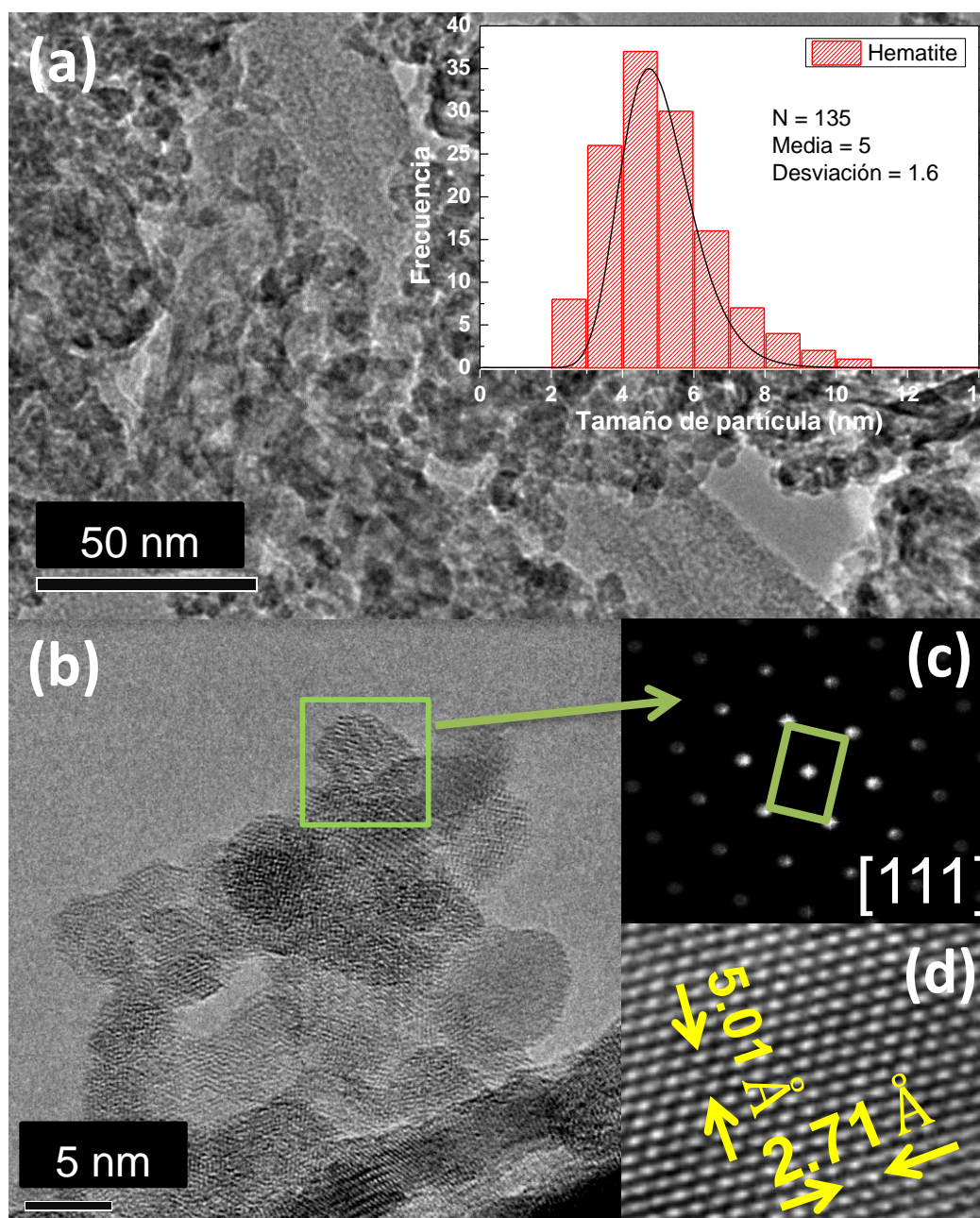


Figura 3.14. (a) Imagen TEM de la muestra de Hematita a bajos aumentos y distribución de tamaño de las nanopartículas. (b) Imagen a altos aumentos. (c) FFT del área indicada en (b), correspondiente a la dirección [111]. (d) imagen HRTEM mostrando las distancias interatómicas.

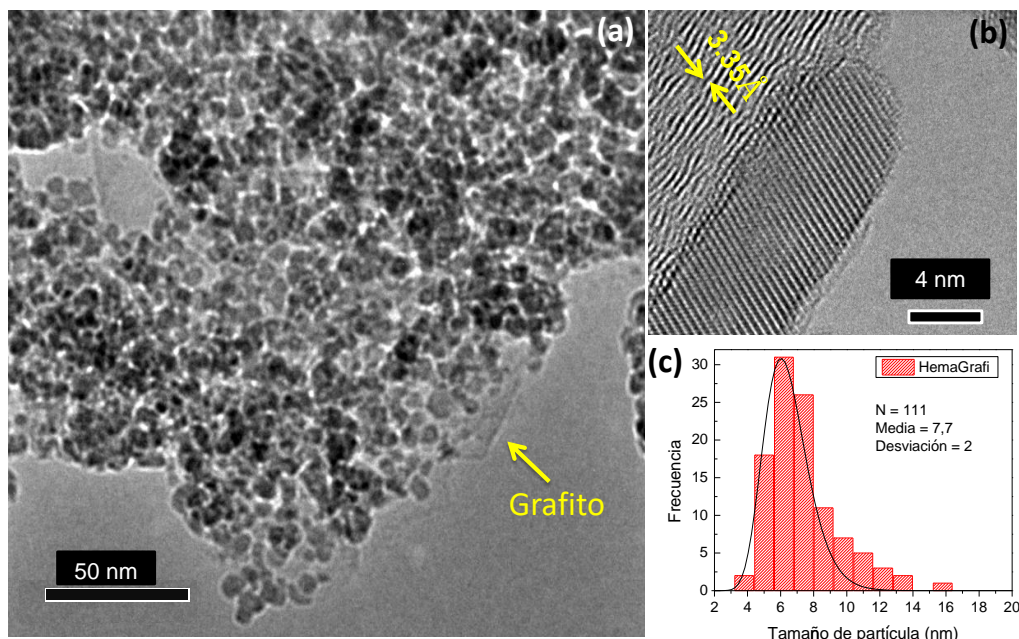


Figura 3.15. Imágenes TEM de la muestra de HemaGrafi. (a) Imagen a bajos aumentos, donde se puede observar una distribución homogénea de las nanopartículas de hematita sobre las láminas de grafito. (b) Interfase entre una lámina de grafito (donde se pueden observar un número elevado de monocapas de carbono, separadas entre sí 0.34 nm) y una nanopartícula de hematita. (c) Distribución de tamaños de las nanopartículas, con un tamaño medio de 7.7 nm, que se ajusta a una distribución lognormal.

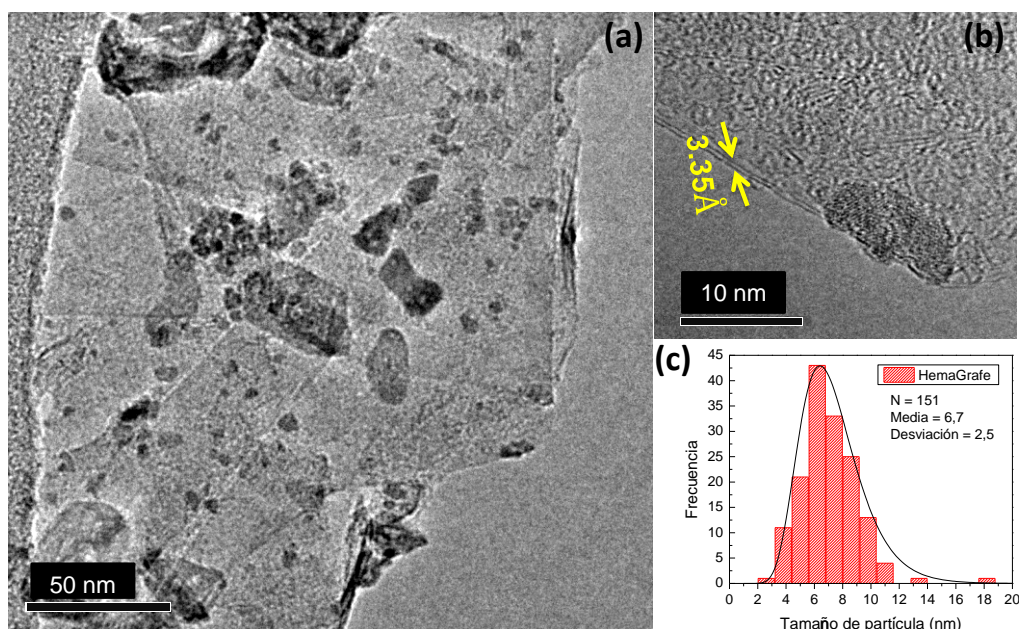


Figura 3.16. Imágenes TEM de la muestra HemaGrafe. (a) Imagen a bajos aumentos, donde se pueden ver las nanopartículas de hematita distribuidas homogéneamente sobre una lámina de grafeno. En ella se puede observar como las nanopartículas tienden a agregarse entre sí, formando estructuras de mayor tamaño con morfología aproximadamente hexagonal. (b) Nanopartícula de hematita soportada sobre un *flake* de grafeno constituido por tan sólo dos monocapas de carbono. (c) Distribución (lognormal) de tamaños de las nanopartículas de hematita. El tamaño medio de las nanopartículas en esta muestra es 6.7 nm.

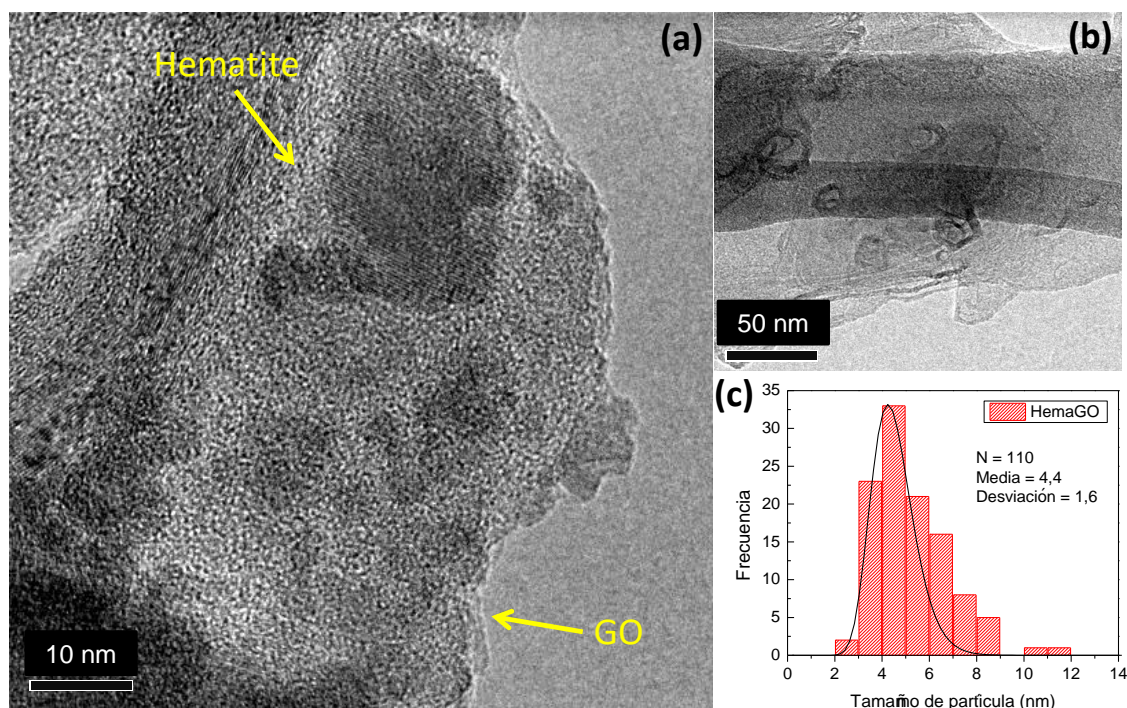


Figura 3.17. Imágenes TEM de la muestra HemaGO. (a) Imagen a altos aumentos de nanopartículas de hematita soportadas sobre una lámina de GO. (b) Imagen a bajos aumentos de una lámina de GO, dónde se puede observar protuberancias en su superficie, las cuales son características en el proceso de oxidación del carbono. (c) Distribución de tamaños de las nanopartículas de hematita, con un tamaño medio de 4.4 nm, que se ajusta a una distribución lognormal.

Para complementar los resultados de XRD y TEM y estudiar con mayor profundidad la microestructura de nuestras muestras, se realizaron medidas de espectroscopia Raman. La Figura 3.18 muestra un espectro Raman característico de las nanopartículas de hematita. En él podemos observar los máximos correspondientes a los siete modos de vibración propios del α -Fe₂O₃, comprendidos entre 220 y 615 cm⁻¹ ^{22,27}. En concreto, los picos centrados en 223 y 493 cm⁻¹ presentan simetría A_{1g}, mientras que aquellos centrados en 246, 291, 299, 408 y 610 cm⁻¹ tienen simetría E_g. Además de estos picos, se observan otros más anchos centrados en 660, 812, 1056, 1104 y 1320 cm⁻¹. Como se comentó previamente, el pico centrado en 660 cm⁻¹ se asocia a una fase desordenada de hematita. Dicho desorden provoca la relajación de las reglas de selección Raman y permite observar este modo con simetría E_u, *a priori* solamente activo en infrarrojo, siendo el modo situado a 1320 cm⁻¹ su segundo orden (2E_u) ²². El pico centrado en 812 cm⁻¹ se atribuye a la interacción de dos magnones ³¹, mientras que el origen de los picos centrados en 1056 y 1104 cm⁻¹, que solamente se observan en hematita de alta calidad cristalina ^{22,26}, no ha sido aún bien establecido. Nosotros hemos asignado estos modos a una combinación del modo situado a 812 cm⁻¹ con los modos centrados en 241 y 291 cm⁻¹, respectivamente.

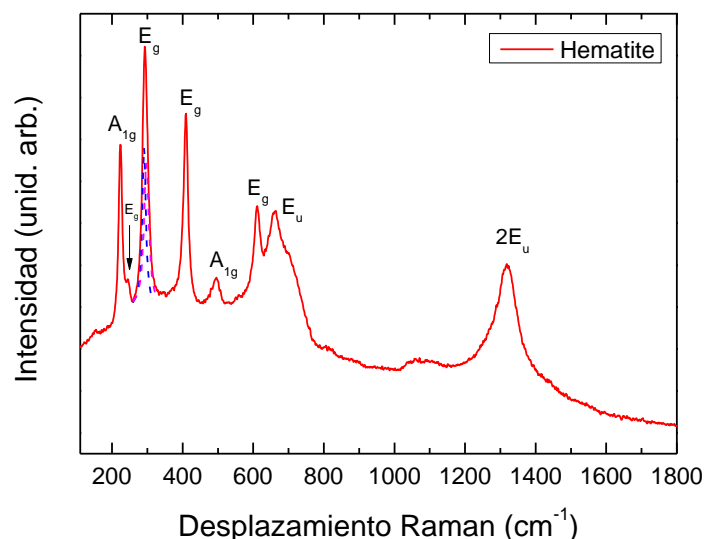


Figura 3.18. Espectro Raman de las nanopartículas de hematita.

En cuanto al espectro Raman de los *composites* (Figura 3.19), nuevamente encontramos la suma de los espectros de la forma alotrópica de carbono y el de la hematita. Las medidas del *composite* con óxido de grafeno ponen de manifiesto la baja estabilidad del GO, teniendo que realizarse la medida en un tiempo muy breve para evitar la degradación de la muestra. Este hecho también se evidencia en el desplazamiento de la banda G a mayores frecuencias con respecto a las muestras de HemaGrafi y HemaGrafe, que indica una amorfización parcial del carbono y la ruptura de parte de los enlaces sp² ^{32,33}

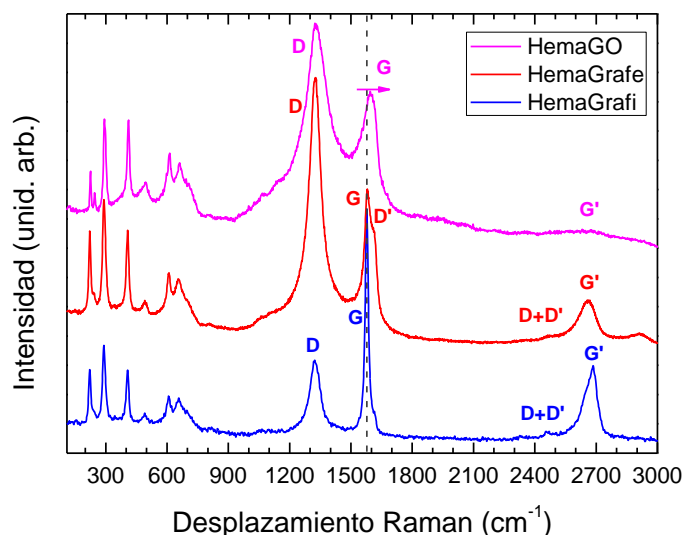


Figura 3.19. Espectro Raman de las muestras HemaGrafi (azul), HemaGrafe (rojo) y HemaGO (rosa). En ellos se señalan los principales modos de vibración asociados a la fase alotrópica de carbono correspondiente.

Finalmente, para estudiar el estado de oxidación de las nanopartículas de hematita y corroborar que solamente tenemos presencia de Fe₂O₃, se han realizado medidas de XPS con radiación sincrotrón. También se ha podido estudiar la estructura química del

carbono en los *composites*. Para la realización de estas medidas las muestras fueron embebidas en indio, lo que evitó efectos de carga durante la medida.

En la Figura 3.20.(a) se muestra el espectro de XPS correspondiente al nivel 2p del hierro de las nanopartículas de hematita. En él podemos observar cuatro contribuciones principales. Los picos de mayor intensidad, centrados en aproximadamente 725 y 711 eV, corresponden a las energías de enlace del Fe 2p_{1/2} y Fe 2p_{3/2}, respectivamente. Los picos de menor intensidad centrados en 732 y 718 eV son sus respectivos satélites. A partir de la deconvolución del nivel Fe 2p_{3/2} según el modelo de Droubay y Chambers³⁴, encontramos cuatro contribuciones con FMWH comprendidas entre 0.9 y 1.2 eV y centradas en 709.84, 710.97, 712.03 y 713.09 eV, siendo la segunda la de mayor intensidad. Estas señales corresponden únicamente al desdoblamiento de los multipletes del Fe³⁺, lo que se confirma con la deconvolución a una única banda de su satélite centrado en 718 eV³⁵⁻³⁷. La Figura 3.20.(b), donde se presenta el espectro XPS del nivel 1s del oxígeno, corrobora estos resultados, ya que en este caso se observa una única contribución correspondiente a un enlace Fe-O, centrada en 529.8 eV y característica del Fe³⁺³⁷. Estos resultados confirman, una vez más, que nuestra muestra está formada exclusivamente por α -Fe₂O₃. Resultados análogos se obtuvieron en todos los *composites*.

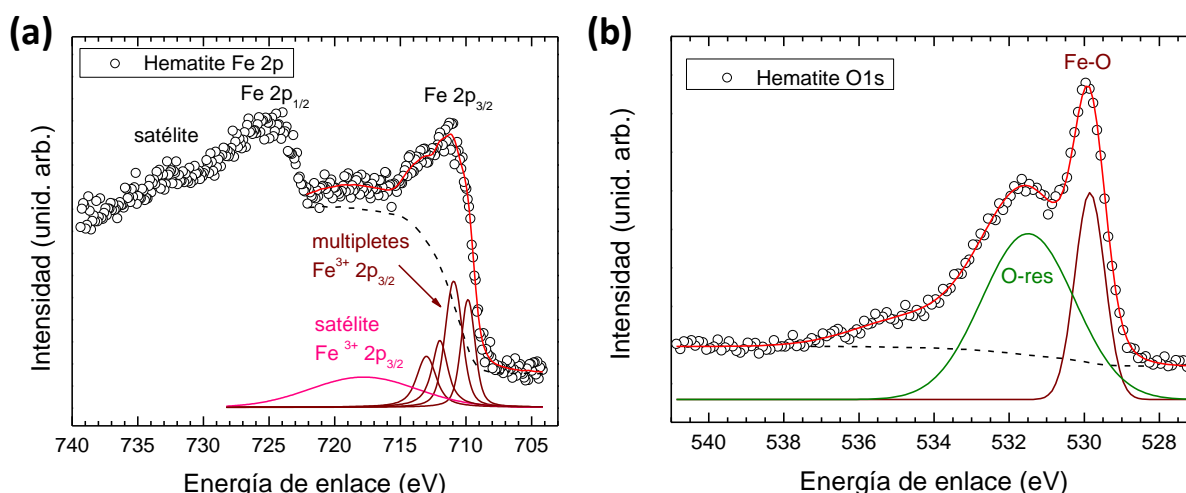


Figura 3.20. Espectros XPS de las nanopartículas de hematita. (a) Espectro correspondiente al nivel 2p del Fe. (b) Espectro correspondiente al nivel 1s del oxígeno.

En la Figura 3.21 (a) y (b) se muestra el estudio del nivel 1s del carbono en las muestras HemaGrafe y HemaGrafi. En ellas se puede observar carbono de una alta calidad cristalina, donde encontramos una contribución claramente dominante centrada en 284.4 eV, correspondiente a enlaces C-C con simetría sp². En ambos se puede observar, además, una pequeña contribución centrada en ~284.7 eV, correspondiente a enlaces C-C con simetría sp³³⁸, originada posiblemente por el tratamiento térmico y el pH básico necesario para la síntesis de los *composites*. Por otro lado, en la Figura

3.21 (c) se muestra el nivel 1s del C de la muestra HemaGO. En este caso observamos que la contribución C-C de anillos sp^2 es muy débil, siendo la de anillos sp^3 dominante. Este daño estructural se encuentra de acuerdo con los resultados obtenidos previamente mediante XRD y Raman. Además, aparecen nuevas bandas centradas en 285.9 eV y 287.7 eV, energías correspondientes a enlaces C-OH/C-O-C y C=O, respectivamente^{39,40}. Estas medidas concuerdan con el análisis del nivel 1s del O para esta muestra, donde además del pico correspondiente al Fe enlazado al O, encontramos tres nuevas bandas centradas en 531.3, 532.8 y 535.2 eV, correspondientes a las energías de enlace de C-OH, C-O-C y O=C-O, respectivamente.

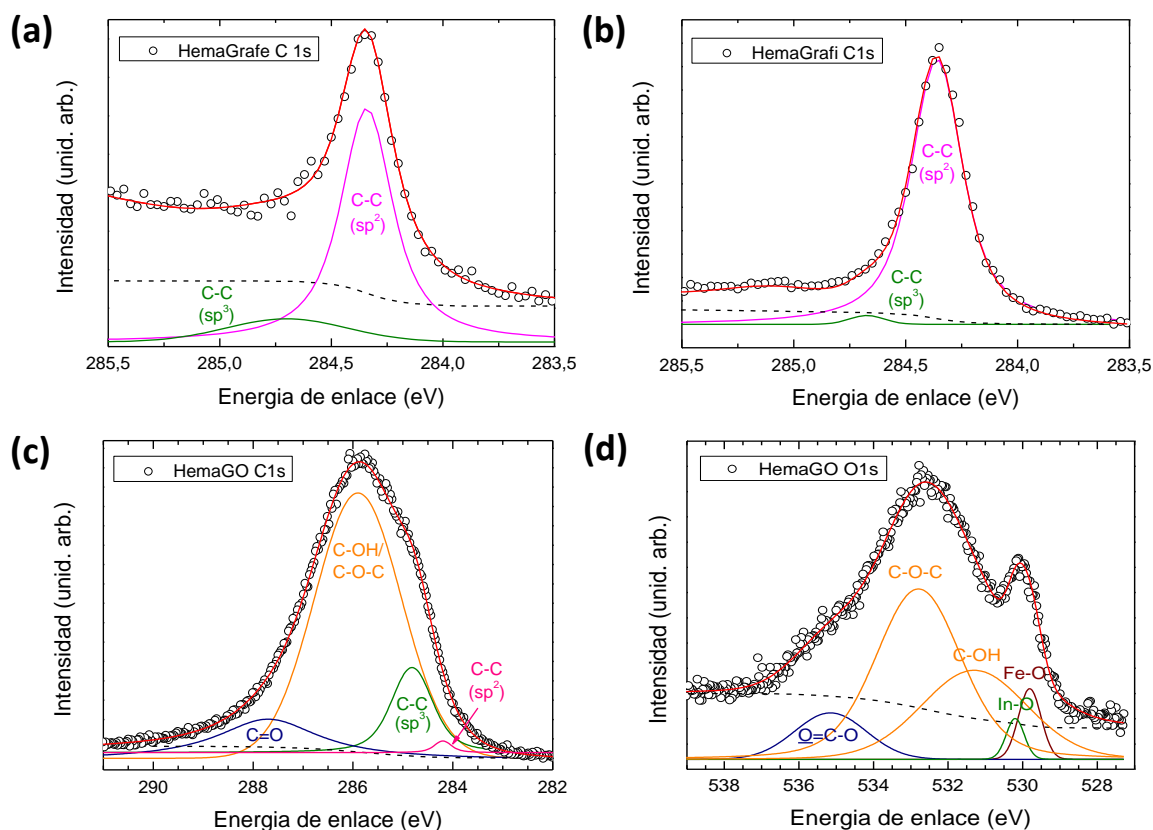


Figura 3.21. Espectros XPS de (a) C 1s de la muestra HemaGrafe, (b) C 1s de la muestra HemaGrafi, (c) C 1s y (d) O 1s de la muestra HemaGO.

3.4 Referencias.

1. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co (2003). doi:10.1002/3527602097
2. MacHala, L., Tuček, J. & Zbořil, R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chem. Mater.* **23**, 3255–3272 (2011).
3. Urbanova, V. *et al.* Nanocrystalline iron oxides, composites, and related materials as a platform for electrochemical, magnetic, and chemical biosensors. *Chem. Mater.* **26**, 6653–6673 (2014).
4. Zheng, X. & Li, J. A review of research on hematite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*. **20**, 1651–1663 (2014).
5. Wang, Y.-Z., Chen, T., Gao, X.-F., Liu, H.-H. & Zhang, X.-X. Liquid phase exfoliation of graphite into few-layer graphene by sonication and microfluidization. *Mater. Express* **7**, 491–499 (2017).
6. Zhao, J. M., Huggins, F. E., Feng, Z. & Huffman, G. P. Ferrihydrite - Surface Structure and its Effects on Phase-Transformation. *Clays Clay Miner.* **42**, 737–746 (1994).
7. Janney, D. E., Cowley, J. M. & Buseck, P. R. Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6- line ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* **48**, 111–119 (2000).
8. Mu, S. J. *et al.* X-ray diffraction pattern of graphite oxide. *Chinese Phys. Lett.* **30**, 9–12 (2013).
9. Chen, L. *et al.* Reduction and disorder in graphene oxide induced by electron-beam irradiation. *Mater. Lett.* **65**, 1229–1230 (2011).
10. Cudennec, Y. & Lecerf, A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. *Solid State Sci.* **7**, 520–529 (2005).
11. Goss, C. J. The Kinetics and Reaction Mechanism of the Goethite to Hematite Transformation. *Mineral. Mag.* **51**, 437–451 (1987).
12. Das, S., Hendry, M. J. & Essilfie-Dughan, J. Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 268–275 (2011).
13. Stanjek, H., Schwertmann, U., Friedl, J. & Stanjek, H. From Fe (III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite From Fe (III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. **223**, 215–223 (2014).
14. Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown, G. E. & Martin, F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Mineral.* **86**, 714–730 (2001).
15. Westre, T. E. *et al.* A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6297–6314 (1997).
16. Das, S. & Hendry, M. J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. *Chem. Geol.* **290**, 101–108 (2011).
17. Hedenstedt, K., Bäckström, J. & Ahlberg, E. In-Situ Raman Spectroscopy of α - and γ -FeOOH during Cathodic Load. *J. Electrochem. Soc.* **164**, H621–H627 (2017).
18. Dresselhaus, M. S., Jorio, A. & Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 89–108 (2010).
19. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
20. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
21. Eckmann, A. *et al.* Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **12**, 3925–3930 (2012).
22. Bersani, D., Lottici, P. P. & Montenero, A. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. *J. Raman Spectrosc.* **30**, 355–360 (1999).
23. Mazzetti, L. & Thistlethwaite, P. J. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *J. Raman Spectrosc.* **33**, 104–111 (2002).
24. Gengler, R. Y. N. *et al.* Revealing the ultrafast process behind the photoreduction of graphene oxide. *Nat. Commun.* **4**, 1–5 (2013).

25. Kaniyoor, A. & Ramaprabhu, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv.* **2**, 0–13 (2012).
26. Hanesch, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.* **177**, 941–948 (2009).
27. de Faria, D. L. A., Venâncio Silva, S. & de Oliveira, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.* **28**, 873–878 (1997).
28. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* 387–409 (Springer, 1912).
29. Patterson, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982 (1939).
30. Oprea, C., Ciupina, V. & Prodan, G. Investigation of nanocrystals using TEM micrographs and electron diffraction technique. *Rom. Reports Phys.* **53**, 223–230 (2008).
31. Martin, T. P., Merlin, R., Huffman, D. R. & Cardona, M. Resonant two magnon Raman scattering in α -Fe₂O₃. *Solid State Commun.* **22**, 565–567 (1977).
32. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
33. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
34. Droubay, T. & Chambers, S. A. Surface-sensitive Fe 2p photoemission spectra for α -Fe₂O₃ (0001): The influence of symmetry and crystal-field strength. *Phys. Rev. B* **64**, 205414 (2001).
35. Yamashita, T. & Hayes, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2441–2449 (2008).
36. Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C. & McIntyre, N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* **36**, 1564–1574 (2004).
37. Kraushofer, F. *et al.* Atomic-Scale Structure of the Hematite α -Fe₂O₃(11-02) 'r-Cut' Surface. *J. Phys. Chem. C* **122**, 1657–1669 (2018).
38. Díaz, J., Paolicelli, G., Ferrer, S. & Comin, F. Separation of the sp³ and sp² components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon film. *Phys. Rev. B* **54**, 8064–8069 (1996).
39. Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P. & Hamilton, J. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17009–17019 (2011).
40. Zhao, F. *et al.* Graphene-Nanodiamond Heterostructures and their application to High Current Devices. *Sci. Rep.* **5**, (2015).

- CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA Y SUS *COMPOSITES* -

Capítulo 4

4.1 Introducción.

En los últimos años ha crecido el interés en la caracterización magnética de diferentes nanomateriales, ya que sus propiedades pueden diferir notablemente de las de los correspondientes materiales masivos (*bulk*)¹⁻³. En concreto, la hematita es un material paramagnético por encima de los 956 K (temperatura de Néel), débilmente ferromagnético a temperatura ambiente, debido al pequeño desalineamiento de las dos sub-redes magnéticas (*spin canting*) presentes en su estructura y antiferromagnético por debajo de los 260 K (temperatura de Morin)⁴. Sin embargo, se ha observado que este comportamiento cambia cuando trabajamos en la escala nanométrica. En concreto, se ha observado experimentalmente que conforme disminuimos el tamaño de partícula la temperatura de Morin disminuye y las nanopartículas presentan un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente^{4,5}. Este comportamiento fue, en primer lugar, predicho mediante simulaciones, las cuales también postularon la desaparición de la transición de ferro a antiferromagnético para nanopartículas con tamaños inferiores a 10 nm. Ambos efectos fueron posteriormente corroborados experimentalmente⁶. Por consiguiente, cuando tenemos nanopartículas de hematita inferiores a 10 nm se espera un comportamiento superparamagnético por encima de la temperatura de bloqueo (la cual se describe en detalle a continuación) y un comportamiento ferromagnético por debajo de esta. Además, se ha observado que este cambio en las propiedades magnéticas no sólo depende del tamaño de las nanopartículas, sino también de la morfología, cristalinidad e interacción entre las nanopartículas de una muestra dada^{5,7}. Así pues, el comportamiento magnético de las nanopartículas de hematita es de

interés tanto desde el punto de vista fundamental como desde el de potenciales aplicaciones derivadas del mismo.

4.1.1 Superparamagnetismo.

El comportamiento magnético habitual de los materiales se rige, en gran medida, por la energía de canje, la aparición de dominios magnéticos y el dominio de la anisotropía cristalina ($E_a = KV$, donde K es la constante de anisotropía efectiva por unidad de volumen y V el volumen de la partícula), apareciendo los regímenes magnéticos habituales, tales como el ferromagnetismo o el ferrimagnetismo. Sin embargo, cuando trabajamos en la escala nanométrica este comportamiento puede alterarse. La formación de dominios cristalinos deja de ser energéticamente favorable, debido que la interacción dipolar entre las nanopartículas deja de ser despreciable frente a la energía de canje y las fluctuaciones térmicas son mayores que la barrera de anisotropía ($kT \gg KV$), lo que provoca que el vector de imanación empiece a fluctuar^{8,9}. El intervalo de temperaturas en el que ocurren estas fluctuaciones, dependientes del volumen de las nanopartículas, se denomina régimen superparamagnético. La principal característica que observamos cuando nos encontramos dentro de este régimen es la ausencia de campo coercitivo en los correspondientes ciclos de histéresis. El tiempo que tarda en fluctuar la magnetización entre dos estados de mínima energía se conoce como tiempo de relajación de Néel y viene dado por^{8,9}:

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/k_B T}$$

dónde τ_0 es el tiempo característico de relajación, comprendido habitualmente entre 10^{-8} - 10^{-15} s, y k_B la constante de Boltzman. Según esta ecuación, según vaya disminuyendo la temperatura el tiempo entre fluctuaciones será cada vez más lento. Cuando el tiempo entre fluctuaciones disminuye lo suficiente como para que la sonda de medida pueda detectarlo, el vector imanación aparecerá “bloqueado” en una dirección fácil y podremos detectar un campo coercitivo en la medida. La temperatura a la que sucede este fenómeno se denomina temperatura de bloqueo (T_B) y depende, por tanto, no sólo del tamaño de partícula y la temperatura, sino también del instrumento con el que se realice la medida.

4.1.2 Vidrios de espín.

Normalmente, en los materiales superparamagnéticos y por debajo de la temperatura de bloqueo, los espines quedan bloqueados configurando un sistema ferromagnético o antiferromagnético. Sin embargo, existen sistemas en los que aparece una competición en la interacción magnética, apareciendo una mezcla entre ferro y antiferromagnetismo, que da lugar a un sistema frustrado (no existe una configuración única de los espines favorecida por todas las interacciones) y con espines desordenados. Este tipo de materiales se conoce como vidrios de espín (*spin glasses*) y

pueden definirse como una colección de espines (momentos magnéticos) que, en su estado de baja temperatura, se encuentran congelados con orientaciones desordenadas, debido a la competición de interacciones y a algún tipo de desorden en la distribución de los momentos y de las interacciones entre ellos ¹⁰. Los vidrios de espín se caracterizan por presentar fuertes irreversibilidades y relajación cuasi-logarítmica en la respuesta magnética a bajas temperaturas ¹¹.

4.2 Caracterización magnética.

Las propiedades magnéticas de las muestras descritas en el capítulo anterior (Hematite, HemaGrafi, HemaGrafe y HemaGO) se estudiaron en un magnetómetro SQUID mediante curvas de imanación FC y ZFC frente a la temperatura en el rango 5-298 K y aplicando un campo de 1000 Oe tanto en el enfriamiento como en la medida. Además, se midieron ciclos de histéresis a 5 y 298 K con un campo aplicado máximo de 5 T. Para investigar en mayor profundidad el comportamiento magnético de las muestras, se realizaron también medidas de imanación con campo alterno (AC) a frecuencias comprendidas entre 5 y 1000 Hz.

4.2.1 Curvas FC-ZFC y ciclos de histéresis.

Para la caracterización magnética inicial de las muestras se realizaron curvas FC-ZFC y ciclos de histéresis a 5 y 298 K. En la Figura 4.1 se presentan los resultados obtenidos para la muestra de HemaGrafi y HemaGO a modo de ejemplo, obteniéndose resultados análogos en la forma de las curvas en los cuatro casos. Los parámetros magnéticos más relevantes resultantes de tales medidas para todas las muestras se presentan en la Tabla I. El cálculo de las temperaturas de bloqueo (T_B) se obtuvo mediante el máximo de la derivada de la curva resultante de restar las imanaciones FC y ZFC ¹².

Los ciclos de histéresis revelan en todos los casos un claro comportamiento superparamagnético; el campo coercitivo disminuye desde valores cercanos a 4000 Oe a 5 K hasta valores no superiores a 10 Oe a 298 K. A priori, la introducción del grafeno y el grafito no parece afectar a la naturaleza magnética de las nanopartículas de hematita en ningún caso. Sin embargo, en el caso del GO podemos observar como los valores de imanaciones máximas, tanto a 5 K como a 298 K aumenta más de un 30% con respecto a las nanopartículas de hematita. Se ha observado que el óxido de grafeno puede presentar cierto carácter ferromagnético a temperatura ambiente, aunque no está claro cuál es su origen. Sí se ha observado que está directamente relacionado con la ruptura de enlaces sp^2 y la aparición de enlaces sp^3 , así como con la presencia de grupos funcionales (fundamentalmente hidroxilos) en su estructura ¹³⁻¹⁵. En el capítulo anterior se observó mediante Raman y XPS que el óxido de grafeno del *composite* presentaba un alto número de defectos del tipo sp^3 , lo cual podría explicar el aumento de la imanación máxima medida en esta muestra. Por otro lado, podemos

observar que la curva ZFC presenta una anchura relativamente grande y que la temperatura de irreversibilidad (temperatura a partir de la cual las curvas FC y ZFC coinciden) se encuentra siempre por encima de la temperatura de bloqueo (T_B). Este comportamiento es característico de materiales superparamagnéticos, confirmando lo observado en los ciclos de histéresis. Sin embargo, se puede observar como la curva FC parece que tiende a un valor constante por debajo de la temperatura de bloqueo, mientras que en un material superparamagnético convencional esta debería crecer monótonamente al bajar la temperatura¹⁰. Esta característica es propia de sistemas en los cuales existe una dinámica colectiva entre las nanopartículas, bien sea por un comportamiento tipo vidrio de espín o por una fuerte interacción dipolar entre las nanopartículas¹⁰.

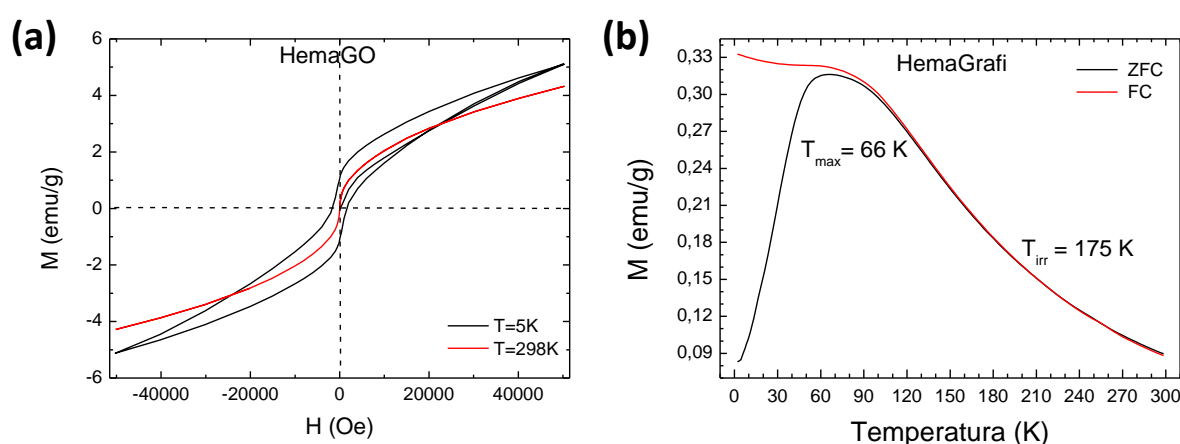


Figura 4.1. (a) Ciclos de histéresis a $T=298$ K (rojo) y $T=5$ K de la muestra HemaGO y (b) Curvas de imanación FC-ZFC de la muestra HemaGrafi.

Tabla I. Parámetros magnéticos obtenidos de las curvas FC-ZFC y los ciclos de histéresis de las muestras.

	Curvas FC-ZFC			Ciclos de histéresis			
	T_B ZFC (K)	T_{irr} (K)	M en T_B (emu/g)	H_c a 5 K (Oe)	H_c a 298 K (Oe)	$M_{máx.}$ a 5 K (emu/g)	$M_{máx.}$ a 298 K (emu/g)
Hematite	29	155	0.282	4400	5	4.07	2.65
HemaGrafi	34	175	0.316	4200	9	4.20	2.63
HemaGrafe	34	100	0.300	3800	10	3.97	2.46
HemaGO	33	230	0.398	4050	5	6.14	4.03

4.2.2 Susceptibilidad magnética AC.

A partir de las medidas de susceptibilidad magnética podemos obtener información importante sobre la evolución del tiempo de relajación de las partículas en función de la temperatura y la sensibilidad a la frecuencia¹⁰. Esta información nos revelará la posible interacción entre las partículas que conforman la muestra^{16,17}. En la Figura 4.2 se muestra la evolución en función de la temperatura de la parte real de la

susceptibilidad $\chi'(T)$ y de la parte imaginaria $\chi''(T)$ medidas a distintas frecuencias. En el caso de $\chi'(T)$, se puede observar como el máximo de la curva aparece a mayor temperatura y la altura del pico disminuye según aumentamos la frecuencia. En el caso de la parte imaginaria $\chi''(T)$, observamos la misma tendencia con la posición del máximo, pero en este caso la curva aumenta de intensidad conforme aumentamos la frecuencia. Este comportamiento es análogo para las cuatro muestras estudiadas, observando nuevamente que la fase de carbono no afecta al comportamiento magnético de las nanopartículas.

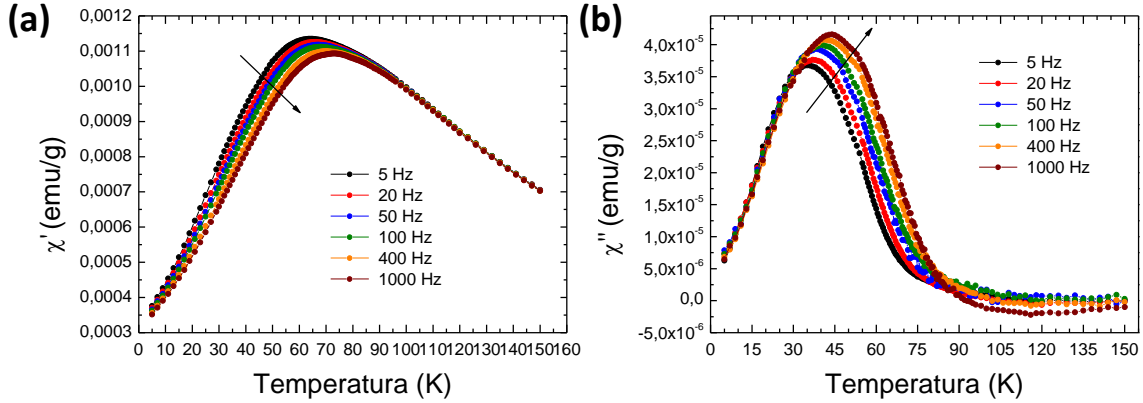


Figura 4.2. Medidas AC de susceptibilidad magnética, (a) parte real y (b) parte imaginaria, de la muestra HemaGrafe tomadas a distintas frecuencias en función de la temperatura. La flecha indica en ambas gráficas la dirección en la que evoluciona el máximo de la curva en función de la frecuencia.

A *priori*, este comportamiento es característico tanto de materiales superparamagnéticos con nanopartículas aisladas como de materiales con comportamiento vítreo con fuerte interacción entre las partículas¹⁰. No obstante, para discernir con qué tipo de material tratamos, se pueden calcular distintos parámetros a partir de estas curvas. En primer lugar, se puede calcular el parámetro fenomenológico p , el cual viene dado por la ecuación:

$$p = \Delta T_p / [T_p \Delta(\log f)]$$

donde T_p corresponde a la temperatura media donde se encuentra el máximo de la curva $\chi'(T)$ y f es la frecuencia. Los resultados obtenidos para nuestras muestras oscilan entre 0.043 y 0.057 (Tabla II), valores que se acercan a los tabulados para un vidrio de espín canónico ($p \sim 0.01$) y se alejan de los de un superparamagnético convencional ($p \sim 0.3$)¹⁰. Este resultado sugiere ya una fuerte interacción entre las partículas. Otra prueba de que nos encontramos en un sistema de estas características es la invalidez del modelo de Néel-Brown, según el cual $\tau = \frac{1}{f} = \tau_0 e^{E_a/k_B T_p}$, donde E_a es la barrera de anisotropía y τ_0 el tiempo característico de relajación. De hecho, los ajustes de nuestros datos experimentales a dicho modelo (Tabla II) proporcionan valores de los tiempos de relajación y las barreras de energía carentes de significado

físico ¹⁷. En la Figura 4.3. (a) se muestra el ajuste a dicho modelo para la muestra HemaGrafe, a modo de ejemplo.

A la vista de estos resultados, resulta oportuno tratar de ajustar nuestros datos AC a otros modelos que sí tienen en cuenta la interacción entre nanopartículas y pueden proporcionar información sobre el posible comportamiento vítreo de las muestras. Por un lado, realizamos un ajuste al modelo fenomenológico de Vogel-Fulcher (VF). Este nos proporciona una comparación cuantitativa entre los distintos sistemas con relajación magnética lenta (superparamagnéticos y vidrios de espín) ¹⁰. Para ello introduce un parámetro relacionado con la interacción entre las partículas en la ley de Arrhenius, denominado T_0 (una temperatura crítica de referencia):

$$f = f_0 e^{-E_a/k_B(T_p - T_0)}$$

siendo E_a una estimación de la energía de activación que separa los estados metaestables accesibles. Para los sistemas que siguen este modelo, la comparación se efectúa con los parámetros VF_1 y VF_2 , definidos como:

$$VF_1 = \frac{T_p - T_0}{T_p}; \quad VF_2 = \frac{E_a}{k_B T_p}$$

donde los valores propios de un vidrio de espín se encuentran en torno a $VF_1 \sim 0.1$ y $VF_2 < 2$ y para un superparamagnético $VF_1 \sim 1$ y $VF_2 > 2$. Los resultados obtenidos para nuestras muestras se encuentran detallados en la Tabla II. En la Figura 4.3. (b) se puede observar el ajuste correspondiente a la muestra HemaGrafe. Se puede observar cómo nuestros resultados experimentales se ajustan bien a este modelo y los valores obtenidos en todos los casos indican el comportamiento propio de un vidrio de espín. Además, también hemos ajustado nuestros resultados al modelo de ralentización crítica (Critical Slowing Down, CSD), basado en la teoría de campo medio de transiciones de segundo orden ¹⁸. En este caso:

$$f = f_0 \left(\frac{T_p}{T_f} - 1 \right)^{z\nu}$$

donde T_f es la temperatura de transición, z el exponente dinámico crítico, ν el exponente crítico de la longitud de correlación y f_0 el inverso del mínimo tiempo de relajación accesible al sistema. Los valores de $z\nu$ consignados en la literatura para diferentes vidrios de espín oscilan entre 4 y 12 ¹⁰. Nuevamente, nuestros resultados experimentales se ajustaban bien a este modelo, tal y cómo puede verse en la Figura 4.3. (b) para el caso de la muestra HemaGrafe. Los valores obtenidos para las distintas muestras se presentan en la Tabla II, encontrándose valores de $z\nu$ ligeramente superiores a 4 y por tanto corroborando nuevamente el comportamiento magnéticamente vítreo de todas las muestras.

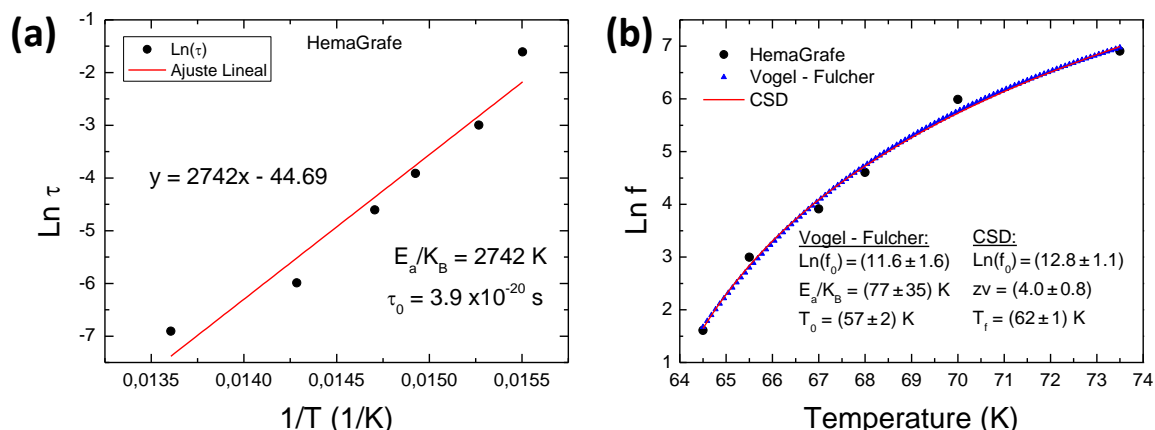


Figura 4.3. Posición del máximo de las curvas AC en función de la temperatura y ajuste a los modelos de (a) Néel-Brown y (b) VF y CSD para la muestra HemaGrafe.

Tabla II. Parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de Néel, Vogel-Fulcher y CSD para todas las muestras con nanopartículas de hematita.

	Modelo Néel		Modelo Vogel-Fulcher						Modelo CSD		
	E_a/k_B (K)	τ_0 (s)	p	$\ln(f_0)$	E_a/k_B (K)	T_0 (K)	VF1	VF2	$\ln(f_0)$	zv	T_f (K)
Hematite	3115	1.1×10^{-20}	0.054	13.1	143	59	0.229	1.90	13.9	4.4	67
HemaGrafi	4200	1.8×10^{-25}	0.043	13.0	115	66	0.175	1.39	15.1	4.3	73
HemaGrafe	2742	3.9×10^{-20}	0.057	11.6	77	57	0.174	1.16	12.8	4.0	62
HemaGO	3753	1.5×10^{-22}	0.049	12.8	85	63	0.179	1.54	13.1	4.1	63

4.2.3 Memoria magnética y viscosidad.

Los resultados obtenidos apoyan un comportamiento magnéticamente vítreo de las muestras estudiadas. No obstante, sistemas superparamagnéticos que presentasen una distribución de tiempos de relajación dependientes de la temperatura mostrarían curvas de susceptibilidad AC similares a las medidas en nuestro caso¹¹. Por ello, se han realizado dos medidas adicionales que se pueden considerar como las “huellas dactilares” de los vidrios de espín: la existencia de envejecimiento magnético (*aging*) de la muestra y la comprobación de la existencia de un efecto de memoria magnética^{11,19}.

A partir del estudio de la dependencia de la imanación en función del tiempo se puede obtener información muy valiosa sobre el comportamiento vítreo de las nanopartículas. Para realizar estas medidas, se enfría la muestra sin campo aplicado por debajo de la temperatura de bloqueo (a partir de cuándo el sistema empieza a presentar un comportamiento vítreo), se espera un tiempo, al que denominaremos t_w , y transcurrido dicho tiempo se aplica un pequeño campo magnético (100 Oe en nuestro caso) y se observa como aumenta la magnetización en función del tiempo. Este tipo de medida se denomina relajación de la imanación ZFC. En la Figura 4.4, se presenta dicha medida para la muestra de nanopartículas de hematita, siendo

nuevamente análoga la tendencia observada en las cuatro muestras. En ella se pueden observar dos características representativas de un sistema con dinámica vítrea. Por un lado, la evolución de la imanación es lenta, aproximadamente logarítmica, con el tiempo (estado vítreo). Por otro lado, esta depende fuertemente del tiempo de espera antes de empezar a aplicar el campo magnético; a mayor tiempo de espera, menor imanación se alcanza tras un cierto tiempo dado ¹⁹. Este fenómeno se conoce como envejecimiento magnético, y ha sido estudiado y observado en otros sistemas con comportamiento vítreo como, por ejemplo, algunos polímeros (*glassy polymers*), los cuales presentan la misma respuesta aunque en su caso en función del estrés mecánico al que se les someta ²⁰.

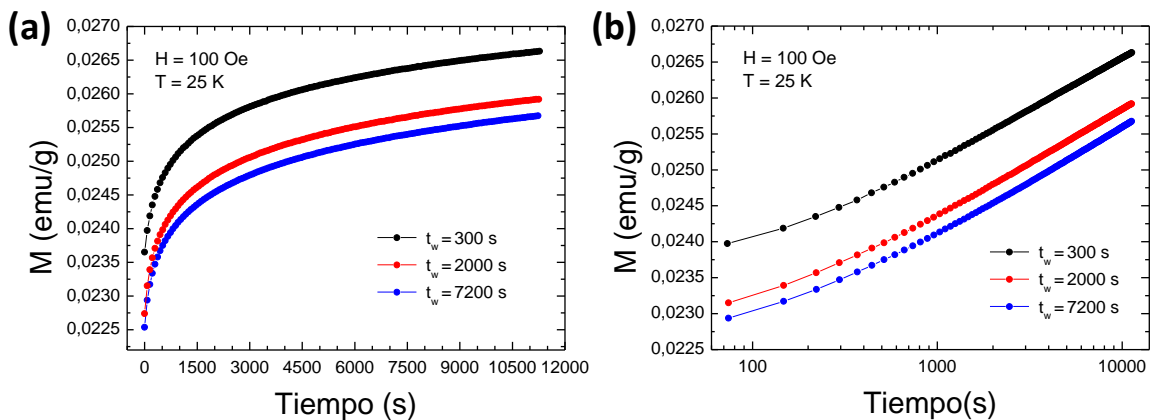


Figura 4.4. Envejecimiento magnético en la muestra de hematita para tres valores distintos de t_w . (a) escala normal, (b) escala logarítmica.

Otro rasgo distintivo de los sistemas que presentan comportamiento de vidrio de espín es la capacidad de mostrar efectos de memoria magnética. Para observar este efecto, en primer lugar se mide una curva ZFC según el protocolo habitual, medida que constituye la curva de referencia M_{ZFC}^{ref} . A continuación, se repite la medida, pero deteniendo el enfriamiento un tiempo t_w a una temperatura $T_w < T_B$. Transcurrido ese tiempo, se reanuda el enfriamiento y se realiza la medida de la curva de imanación (M_{ZFC}). Si la muestra presenta este efecto de memoria magnética, la resta de las dos curvas debe presentar una caída en la temperatura en la que nos detuvimos durante el enfriamiento ^{11,19}. El fenómeno físico que se encuentra detrás de este efecto puede describirse en términos del llamado “modelo de la gotita” (*droplet model*) ¹⁰. Este modelo postula la existencia de una fase de vidrio de espines a baja temperatura constituida exclusivamente por los dos estados de equilibrio más bajo, antisimétricos en el tiempo. Al reducir la temperatura, la configuración de espines se compondría de dominios fractales de tamaños muy diversos, donde cada dominio pertenece a uno de los dos estados postulados. A continuación, el sistema se relajará (bajará su energía) mediante la reducción de la cantidad de intercambios entre los dos tipos de dominios a través de excitaciones de baja energía (“gotitas”) y largo tiempo de vida (debido a la pequeña energía superficial necesaria para invertir un grupo de espines a consecuencia

de la frustración). La dinámica de esta fase estaría gobernada por el crecimiento de estos dominios^{21,22}.

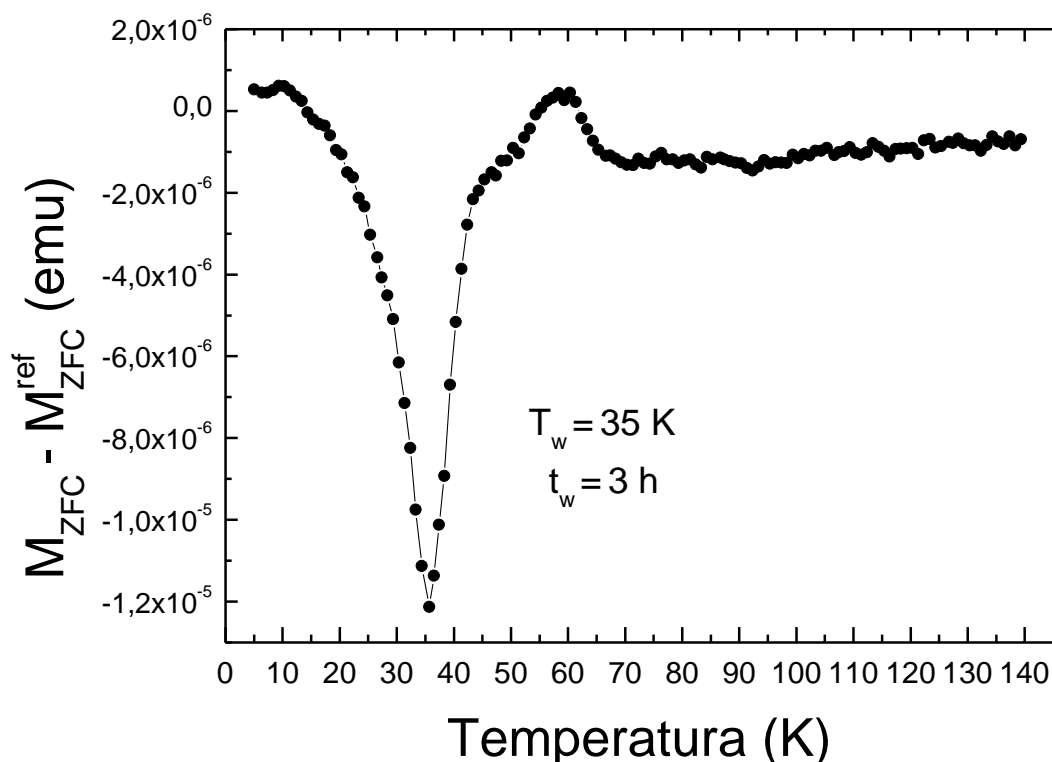


Figura 4.5. Diferencia entre la imanación de las curvas ZFC de la muestra de hematita medidas con y sin tiempo de espera. La curva de referencia M_{ZFC}^{ref} fue medida según el procedimiento usual, mientras que en la segunda (M_{ZFC}) el enfriamiento fue interrumpido a $T=35 \text{ K}$ durante 3 horas y reanudado posteriormente. El ritmo de enfriamiento fue 1.75 K/min y el campo aplicado para medir la imanación 50 Oe .

En la Figura 4.5 se presenta la diferencia entre las dos curvas ZFC para la muestra de hematita, medida en la cual nos detuvimos 3 h a una temperatura de 35 K. En ella se puede ver la caída pronunciada de la diferencia entre las imanaciones centrada precisamente a 35 K, lo que nos permite afirmar sin ambigüedad que las nanopartículas de hematita se comportan como un vidrio de espín por debajo de la temperatura de bloqueo del sistema. Cabe destacar que este efecto fue igualmente observado en los nanocomposites con las formas alotrópicas de carbono, lo que implica que el carbono no afecta a la interacción entre las nanopartículas. Este tipo de comportamiento se ha observado previamente en nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)²³, pero no tenemos constancia de observaciones semejantes en el caso de nanopartículas de hematita.

4.3 Referencias.

1. Panchal, V., Bhandarkar, U., Neergat, M. & Suresh, K. G. Controlling magnetic properties of iron oxide nanoparticles using post-synthesis thermal treatment. *Appl. Phys. A* **114**, 537–544 (2014).
2. Liang, H., Xu, X., Chen, W., Xu, B. & Wang, Z. Facile synthesis of hematite nanostructures with controlled hollowness and porosity and their comparative photocatalytic activities. *CrystEngComm* **16**, 959–963 (2014).
3. André-Filho, J., León-Félix, L., Coaquira, J. A. H., Garg, V. K. & Oliveira, A. C. Size dependence of the magnetic and hyperfine properties of nanostructured hematite (α -Fe₂O₃) powders prepared by the ball milling technique. *Hyperfine Interact.* **224**, 189–196 (2014).
4. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co (2003). doi:10.1002/3527602097
5. Teja, A. S. & Koh, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 22–45 (2009).
6. Lu, H. M. & Meng, X. K. Morin Temperature and Néel Temperature of Hematite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21291–21295 (2010).
7. Tadić, M. *et al.* Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles. *J. Alloys Compd.* **509**, 7639–7644 (2011).
8. Papaefthymiou, G. C. Nanoparticle magnetism. *Nano Today* **4**, 438–447 (2009).
9. Marghussian, V. *Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics*. *Nano-Glass Ceramics* (2015). doi:10.1016/B978-0-323-35386-1.00004-9
10. de Toro Sánchez, J.J. Propiedades magnéticas tipo vidrio de espín en materiales aleados mecánicamente Tesis Doctoral, Universidad de Castilla La Mancha (2002).
11. Sasaki, M., Jönsson, P. E., Takayama, H. & Mamiya, H. Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1–9 (2005).
12. Bruvera, I. J., Mendoza Zélis, P., Pilar Calatayud, M., Goya, G. F. & Sánchez, F. H. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *J. Appl. Phys.* **118**, (2015).
13. Tajima, K. *et al.* Functional group dependence of spin magnetism in graphene oxide. *Polyhedron* **136**, 155–158 (2017).
14. Wang, Y. F. *et al.* Visualizing chemical states and defects induced magnetism of graphene oxide by spatially-resolved-X-ray microscopy and spectroscopy. *Sci. Rep.* **5**, 1–12 (2015).
15. Diamantopoulou, A., Glenis, S., Zolnierkiwicz, G., Guskos, N. & Likodimos, V. Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide. *J. Appl. Phys.* **121**, (2017).
16. De, D. *et al.* Memory effects in superparamagnetic and nanocrystalline Fe₅₀Ni₅₀ alloy. *J. Appl. Phys.* **111**, 1–8 (2012).
17. Aslibeiki, B., Kameli, P., Manouchehri, I. & Salamati, H. Strongly interacting superspins in Fe₃O₄ nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 812–816 (2012).
18. Hohenberg, P. C. and Halperin, B. I. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435–479 (1977).
19. Dupuis, V. *et al.* Aging, rejuvenation and memory phenomena in spin glasses. *Pramana - J. Phys.* **64**, 1109–1119 (2005).
20. Hutchinson, J. M. Physical aging of polymers. *Prog. Polym. Sci.* **20**, 703–760 (1995).
21. Lefloch, F., Hammann, J., Ocio, M., Vincent, E. Can aging phenomena discriminate between the droplet model and a hierarchical description in spin-glasses, *Europhys Lett*, **18** 647-652 (1992).
22. Yoshino, H., Lemaitre, A., Bouchard, J.P. Multiple domain growth and memory in the droplet model for spin-glasses, *European Physical Journal B*, **20**, 367-395 (2001).
23. Parker, D. *et al.* Spin-glass behavior in an interacting γ -Fe₂O₃ nanoparticle system. *Phys. Rev. B* **77**, 1–9 (2008).

- CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Cr_2O_3 Y SUS *COMPOSITES* -

Capítulo 5

5.1 Introducción.

El óxido de cromo (III) (también conocido como $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ o eskolaita) es un material ampliamente utilizado desde hace siglos como pigmento en pinturas, tintes o cristales ¹. Hoy en día se ha demostrado que la obtención de este material en la escala nanométrica es de utilidad en potenciales aplicaciones en catálisis ², recubrimiento de materiales cerámicos ³ o en almacenamiento de energía ^{4,5}. En este último caso, las nanopartículas de Cr_2O_3 se han estudiado frecuentemente para ánodos de baterías de litio debido a su alta capacidad teórica ($\sim 1058 \text{ mA h g}^{-1}$) ^{4,5}. Sin embargo, su ciclabilidad es limitada debido a su baja conductividad eléctrica y el daño que sufre ante los cambios de volumen inherentes al proceso de inserción y desinserción de Li. Para solventar estos problemas, se han buscado estrategias tales como su síntesis en forma mesoporosa ⁶ o su incorporación a materiales compuestos (*composites*) basados en carbono ^{7,8}, siendo estos últimos los que mejor resultado han dado hasta el momento.

La obtención de nanopartículas de Cr_2O_3 se ha realizado hasta la fecha mediante diversas rutas, tales como micro-ondas de plasma, deposición láser, síntesis hidrotermal, sol-gel o por combustión ⁹⁻¹². Sin embargo, estas rutas de síntesis son generalmente muy costosas, la cantidad de material obtenido es limitada, el tamaño de partícula no es homogéneo y, en el caso de la fabricación de algunos *composites*, dañan al compuesto de carbono implicado.

En este capítulo se describe la caracterización química, estructural y morfológica de las nanopartículas de Cr_2O_3 y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno. Las muestras se obtuvieron mediante un proceso químico vía húmeda basado en un método de precipitación de hidróxidos y su posterior tratamiento térmico, tal y como se ha detallado en las secciones 2.1.2.2 y 2.1.3. Este método permite obtener

nanopartículas con un tamaño homogéneo y controlado, una alta cantidad de material y la posibilidad de obtener el *composite in situ* durante la síntesis, obteniendo una excelente distribución de las nanopartículas sobre las formas alotrópicas de carbono.

Además del estudio de las nanopartículas finales, también se ha realizado un estudio detallado de la estabilidad y la transformación de los hidróxidos obtenidos en la primera etapa de la síntesis. Esto nos ha permitido optimizar los tratamientos térmicos necesarios para la obtención de fases puras y de alta calidad cristalina.

5.2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$: estabilidad y transformación en $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

La primera etapa en la caracterización que describe este capítulo corresponde al estudio del precipitado obtenido antes del tratamiento térmico. Como se ha comentado anteriormente, este estudio es necesario para tener un mejor control sobre el producto final. En este caso, al contrario de lo que sucedía con las nanopartículas de hematita y sus *composites*, el tratamiento térmico realizado para todas las muestras es análogo, obteniendo el mismo hidróxido inicial en todos los casos. Por tal motivo, este apartado se centrará exclusivamente en la caracterización del precursor de las nanopartículas sin el compuesto de carbono.

En la Figura 5.1 se muestra el difractograma de rayos X de dicho precursor, el cual puede indexarse de acuerdo con la fase $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ con simetría hexagonal y parámetros reticulares $a = b = 5.288 \text{ \AA}$ y $c = 4.871 \text{ \AA}$ (JCPDS 16-0817). Existen tres máximos, señalados en la Figura 5.1 con *, los cuales se han observado previamente en difractogramas de este material pero que se encuentran aún sin indexar, debido que la estructura exacta de su celda unidad no está todavía bien establecida^{13,14}. De hecho, este hidróxido se ha descrito como un hidróxido de cromo hidratado que solamente puede obtenerse con alta cristalinidad a baja temperatura, ya que la pérdida de las moléculas de agua implica la pérdida de su cristalinidad^{13,14}. Para observar la transformación en $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y optimizar la temperatura de síntesis, se realizó inicialmente una termogravimetría (TG) y seguidamente medidas de XRD y Raman después de tratar el hidróxido durante 2 h a distintas temperaturas.

En la Figura 5.2 se muestra la TG correspondiente al $\text{Cr}(\text{OH})_3$. En ella se pueden distinguir con claridad tres mesetas. La primera, a 92°C , corresponde a la pérdida de agua inicial, donde el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pierde su carácter cristalino y pasa a convertirse en un hidróxido de cromo amorfo. Una segunda - menos pronunciada - aparece a 220°C , temperatura a partir de la cual el hidróxido comienza a perder los enlaces $-\text{OH}$, transformándose el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en $\text{CrO}(\text{OH})_x$, para finalmente experimentar su transformación completa en Cr_2O_3 a 373°C ¹⁵.

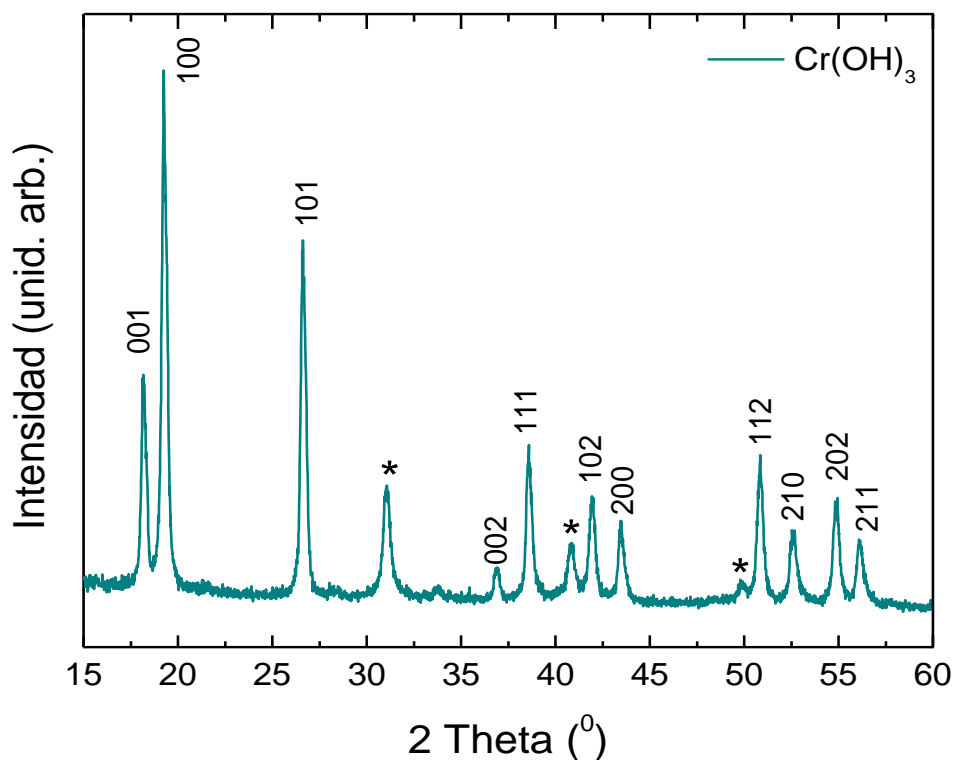


Figura 5.1. XRD correspondiente al $\text{Cr(OH)}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, en el que aparecen indexados los principales máximos de difracción de acuerdo con la ficha JCPDS 16-0817. Los picos sin indexar se señalan con un asterisco *.

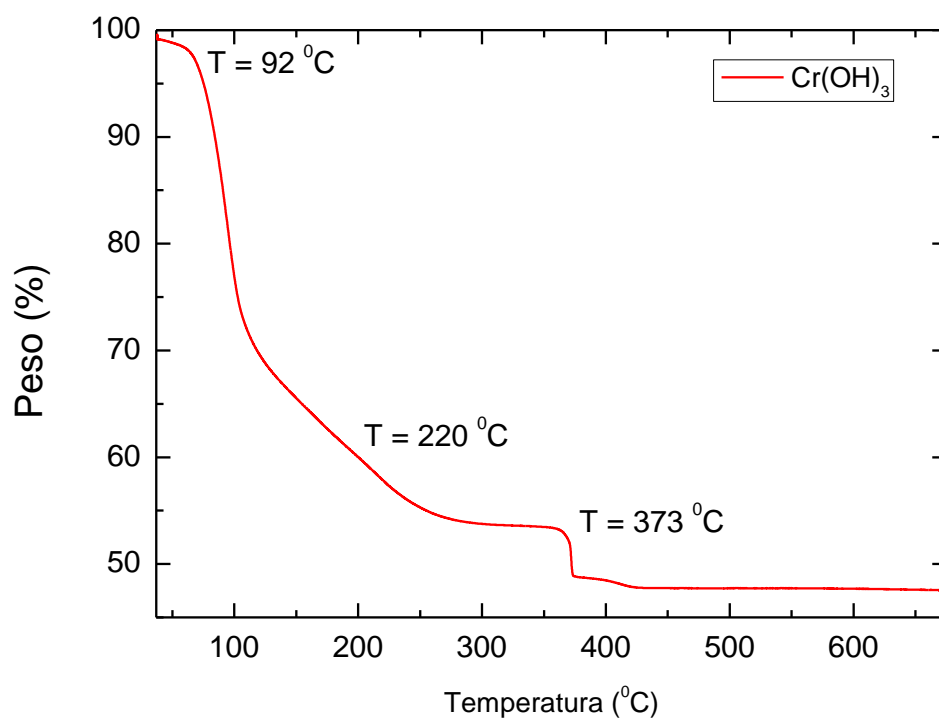


Figura 5.2. TG del Cr(OH)_3 realizada a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y con flujo de aire.

Estos resultados se compararon con termodifractogramas tomados a temperaturas comprendidas entre 45 y 700 °C (Figura 5.3), realizándose los correspondientes tratamientos térmicos durante dos horas. Tal y como hemos descrito anteriormente, podemos observar como a partir de 80 °C el hidróxido empieza a perder su cristalinidad; solamente se observa un máximo de difracción ancho y poco definido que va perdiendo intensidad con los tratamientos posteriores. A partir de 250 °C, se observa un primer máximo muy ancho correspondiente a los máximos de difracción más intensos del Cr_2O_3 , corroborando lo observado en la TG con la primera pérdida de los enlaces $-\text{OH}$. La transformación a $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ es evidente a partir de 310 °C. A partir de dicha temperatura, ya empezamos a observar los máximos de difracción correspondientes al $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (JCPDS 006-0504) y como estos van aumentando su intensidad y disminuyendo su anchura a medida que aumentamos la temperatura, por un lado debido al aumento de su cristalinidad y por otro lado al aumento del tamaño de las nanopartículas. Cabe destacar la ausencia, a cualquier temperatura, de máximos de difracción correspondientes a otros óxidos de cromo.

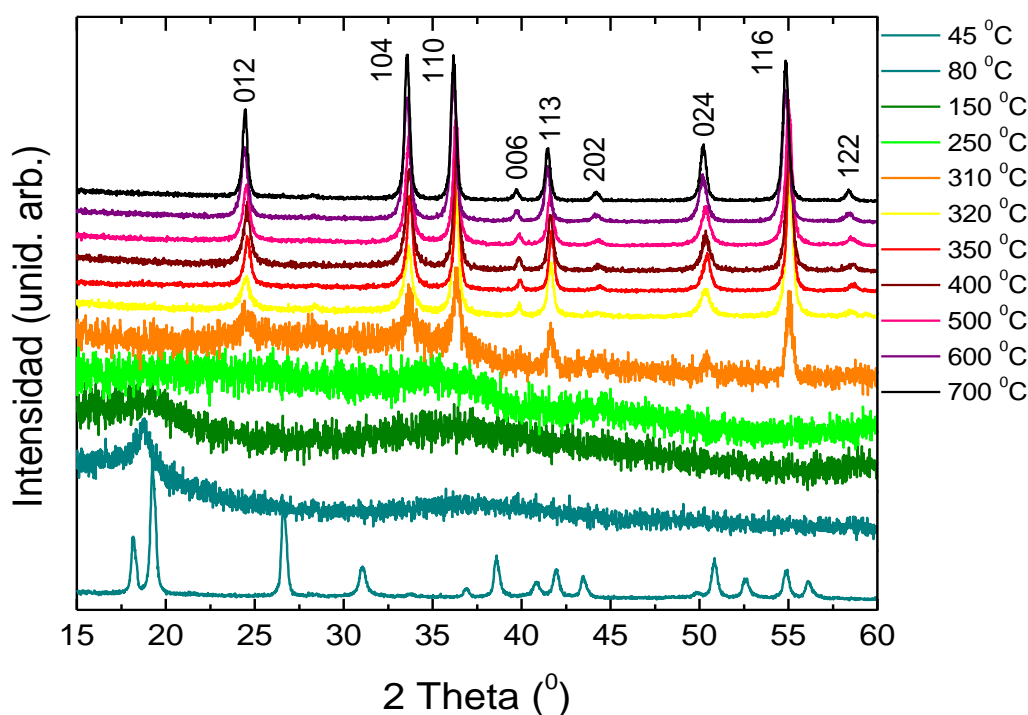


Figura 5.3. Difractogramas de la muestra de $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ tras ser calentada durante 2 h a temperaturas comprendidas entre 45-700 °C.

Finalmente, para poder estudiar y corroborar estas transformaciones a nivel microestructural, se realizaron medidas de espectroscopia Raman. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra la evolución del espectro Raman de nuestro hidróxido en función de la temperatura. Inicialmente partimos de la muestra de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3$ obtenida a 45 °C. En el espectro correspondiente podemos observar dos bandas anchas centradas en $\sim 286 \text{ cm}^{-1}$ y 524 cm^{-1} . El pico situado en 524 cm^{-1} se

ha observado previamente en estudios sobre este hidróxido en estado amorfo, atribuyéndose a un modo de vibración Cr-O-H¹⁵.

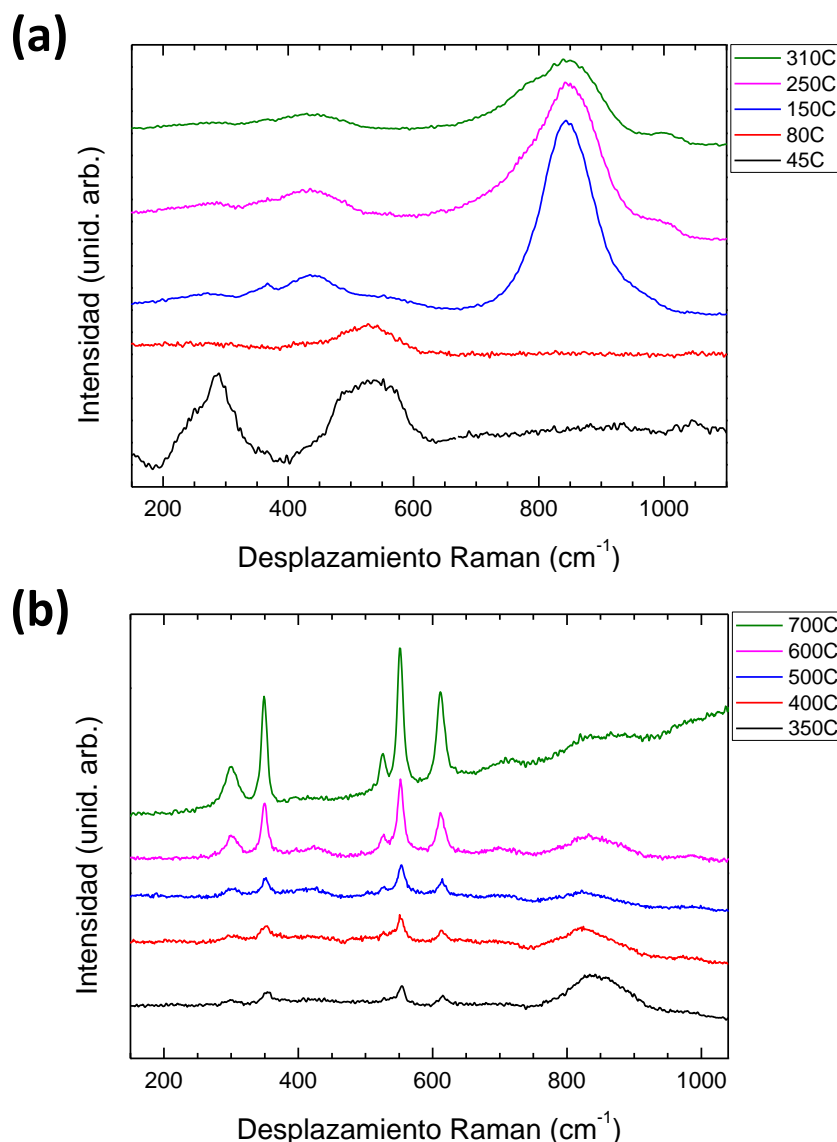


Figura 5.4. Espectros Raman de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ a distintas temperaturas: (a) 45-310 °C, temperaturas correspondientes a la presencia de hidróxidos y (b) 350-700 °C, temperaturas correspondientes a la transformación de la muestra en Cr_2O_3 .

Sin embargo, el pico en 286 cm⁻¹ no se ha descrito previamente en la literatura. Siguiendo el modelo cristalino propuesto por Giovanoli et al.¹³, a partir del cual se han indexado los difractogramas de esta muestra, podemos atribuir esta banda a un modo de vibración asociado a un grupo Cr-O-H₂. Al aumentar la temperatura a 80 °C, se observa la desaparición de la banda de 286 cm⁻¹. Esto es lógico y concuerda con lo previamente observado, ya que el aumento de temperatura supone la pérdida de los enlaces -O-H₂ ligada a su vez a una pérdida de cristalinidad. Según aumentamos la temperatura, entre 150-310 °C llegamos a la transformación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en CrOOH . En este caso encontramos dos nuevas bandas, una débil situada en ~440 cm⁻¹, la cual se

ha asociado a modos de vibración $\text{O-Cr}^{3+}\text{-O}$, y otra intensa situada en 850 cm^{-1} , asociada con los modos de vibración $\text{O-Cr}^{3+}\text{-OH}$ ¹⁶. Se puede observar como esta banda, conforme aumentamos la temperatura, se va desplazando ligeramente hacia menores números de onda, hasta situarse en 820 cm^{-1} . Este hecho se explica a partir de la transformación de los grupos $\text{O-Cr}^{3+}\text{-OH}$ en grupos $\text{O-Cr}^{3+}\text{-O}$ debido a la deshidroxilación de la estructura ¹⁶. A partir de $350\text{ }^\circ\text{C}$ podemos observar los picos característicos del Cr_2O_3 centrados en $300\text{ (E}_g\text{)}$, $348\text{ (E}_g\text{)}$, $525\text{ (E}_g\text{)}$, $552\text{ (A}_{1g}\text{)}$ y $612\text{ (E}_g\text{)}$ ¹⁵ cm^{-1} . Cabe destacar que, hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$, sigue observándose el modo de vibración situado en 820 cm^{-1} . Esta banda ha sido raramente descrita, o su origen discutido, en la literatura, donde los correspondientes espectros Raman no suelen mostrarse más allá de 700 cm^{-1} . Nosotros la atribuimos a una vibración $\text{O-Cr}^{3+}\text{-O}$, relacionada con la presencia de desorden en la superficie, el cual se ve favorecido por el tamaño nanométrico de las partículas de nuestro material ¹⁶. Es decir, corresponde a un modo - inactivo *a priori* en Raman - proveniente de una vibración $\text{O-Cr}^{3+}\text{-O}$, el cual se vuelve activo a consecuencia de un desorden estructural.

5.3 Caracterización de nanopartículas de Cr_2O_3 y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno.

Realizados los tratamientos térmicos y obtenidas las nanopartículas de Cr_2O_3 y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno, se procedió a su caracterización.

Para la caracterización inicial de las fases formadas, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X. En la Figura 5.5 se presentan los difractogramas correspondientes a las cuatro muestras (Cr_2O_3 , Cr_2O_3 -Grafito, Cr_2O_3 -Grafeno y Cr_2O_3 -GO). En todos los casos, encontramos que los máximos de difracción se pueden indexar de acuerdo con una celda de simetría romboédrica, perteneciente al grupo espacial $R\bar{3}c$ y parámetros de red $a=b=4.958\text{ \AA}$ y $c=13.593\text{ \AA}$, que se corresponden con el Cr_2O_3 (JCPDS 006-0504). Además, en el caso de los *composites* con grafeno y grafito se pueden observar los máximos de difracción correspondientes al compuesto de carbono (JCPDS 96-901-2231). En el caso del *composite* con GO no se observa el máximo de difracción correspondiente. Como se señaló en el capítulo 3, esto puede ser debido a su baja cristalinidad y la consiguiente debilidad de la correspondiente señal en el difractograma.

Considerando los máximos de difracción comprendidos entre 20 y 45° , se estimó el tamaño del dominio cristalino mediante la ecuación de Scherrer ¹⁷ tomando $k=0.9$, siendo este inferior a 24 nm en todas las muestras. En la Tabla 1 se indican los tamaños medios de dominio cristalino obtenidos para cada material.

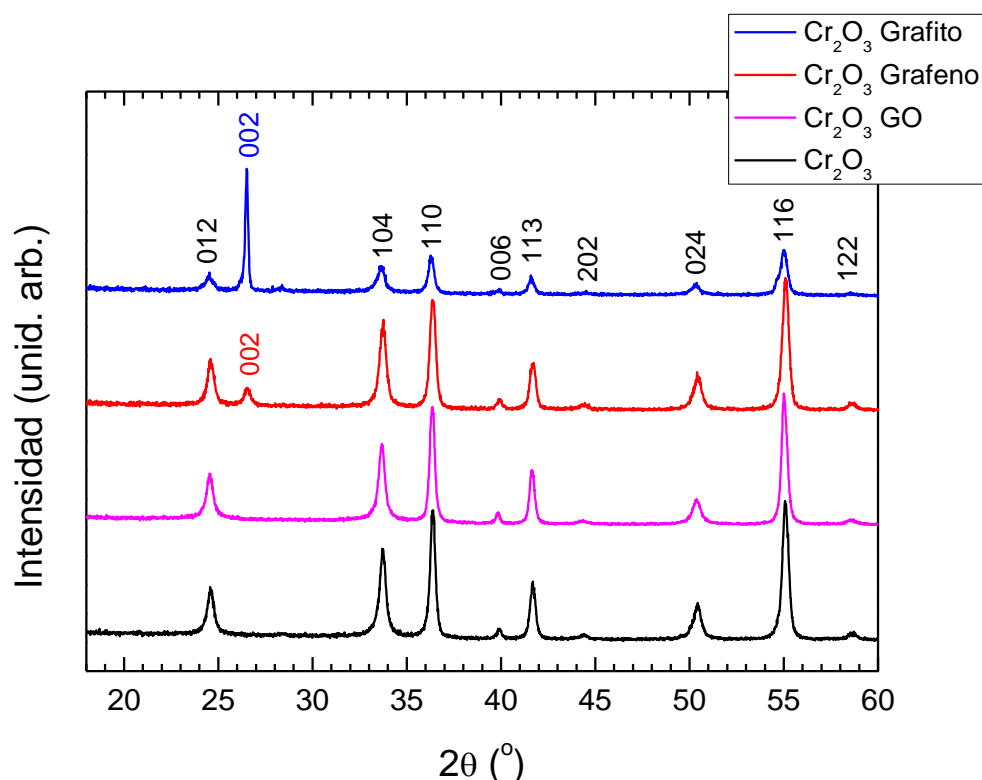


Figura 5.5. XRD de las nanopartículas de Cr_2O_3 (negro) y sus *composites* con GO (rosa), grafeno (rojo) y grafito (azul). Los máximos de difracción correspondientes al grafito y grafeno aparecen señalados en el difractograma en color azul y rojo, respectivamente.

Tabla 1. Tamaño medio del dominio cristalino, obtenido mediante la ecuación de Scherrer, para las distintas muestras.

Material	Tamaño medio (nm)
Cr_2O_3	23.0
Cr_2O_3 Grafito	21.3
Cr_2O_3 Grafeno	21.7
Cr_2O_3 GO	23.5

Para conocer la morfología de las diferentes muestras, se llevó a cabo un estudio mediante TEM. En la Figura 5.6 se pueden observar las nanopartículas de Cr_2O_3 , que presentan una morfología hexagonal y laminar, siendo sus espesores de pocos nanómetros, ya que se pueden diferenciar unas debajo de otras. A partir del análisis de no menos de 100 nanopartículas diferentes en múltiples micrografías, se calculó un tamaño medio de partícula de ~ 33 nm, ajustándose la distribución de tamaños a una distribución lognormal. Esta diferencia de tamaño con respecto al calculado a partir de la ecuación de Scherrer, se debe principalmente al uso de un factor de forma correspondiente a nanopartículas esféricas. La Figura 5.6 muestra una micrografía de HRTEM de una nanopartícula, a partir de la cual se han podido medir los parámetros

reticulares correspondientes (Figura 5.6. (d)), los cuales están de acuerdo con las distancias interatómicas esperadas para el Cr_2O_3 . En el caso de los *composites*, se puede observar como las nanopartículas mantienen la misma morfología descrita anteriormente, siendo su distribución muy homogénea sobre las láminas de las distintas formas alotrópicas de carbono (Figura 5.7). Los análisis de las correspondientes distribuciones de los tamaños de las nanopartículas siguen mostrando tamaños ligeramente superiores a los calculados mediante la ecuación de Scherrer, pero inferiores siempre a 45 nm. Cabe destacar que en el *composite* con grafeno (Figura 5.7. (c)), se puede observar cierta tendencia de las láminas de grafeno a apilarse entre sí, lo cual puede ser un efecto generado por el tratamiento térmico.

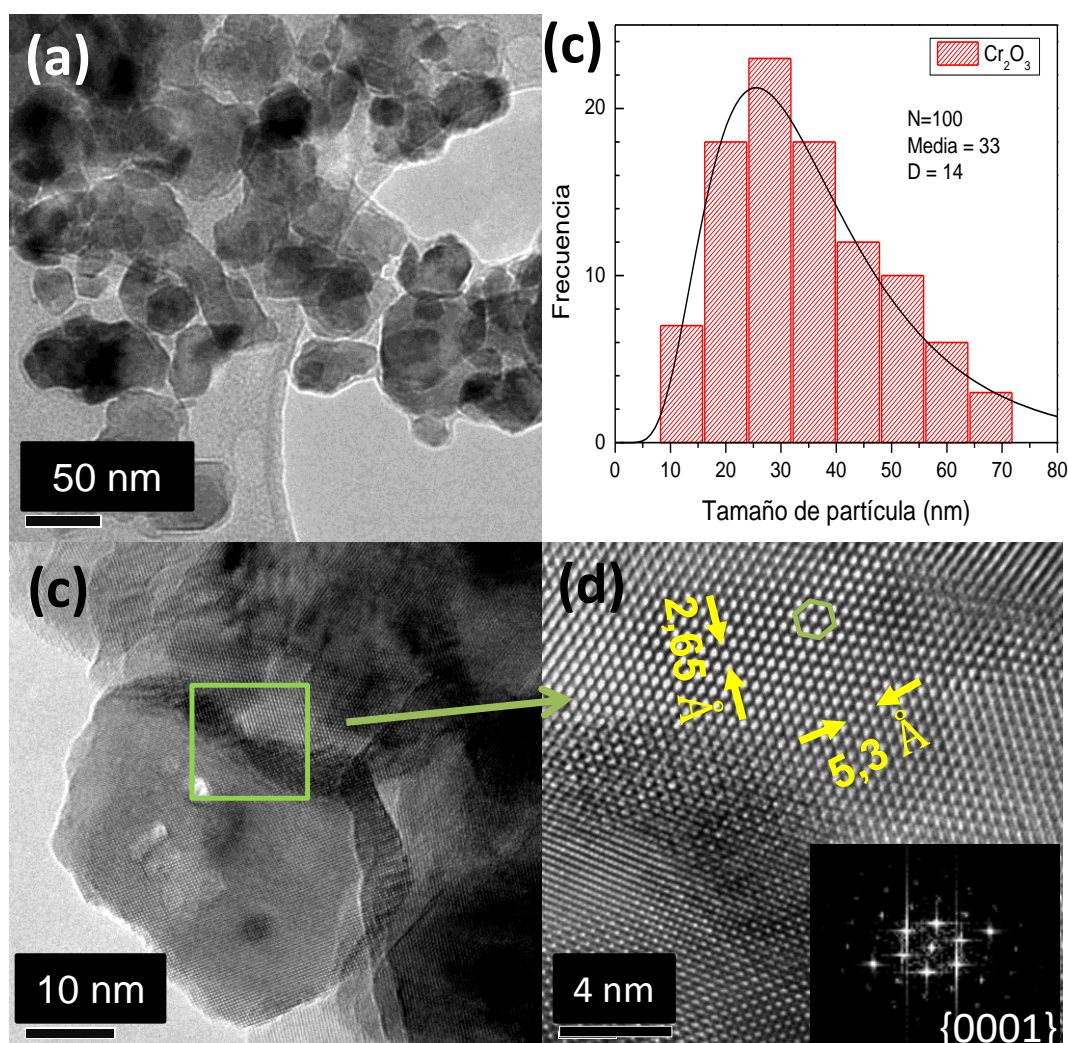


Figura 5.6. (a) Imagen TEM a bajos aumentos de las nanopartículas de Cr_2O_3 . (b) Distribución de tamaños de partícula y su ajuste a una distribución lognormal. (c) y (d) HRTEM de varias nanopartículas de Cr_2O_3 , donde se pueden medir los parámetros reticulares. En el *inset* se puede observar la correspondiente FFT, característica en este caso del plano {0001}.

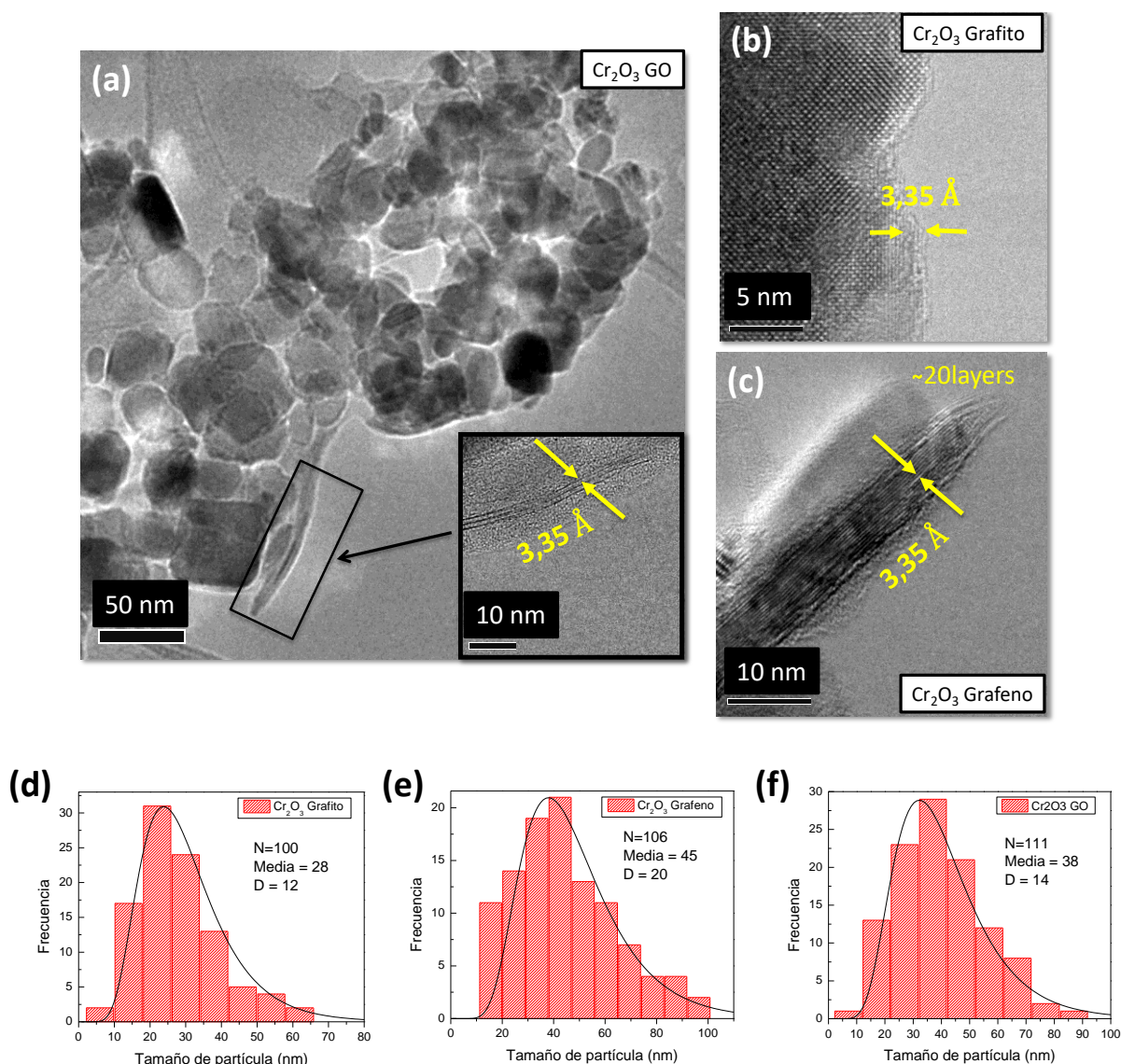


Figura 5.7. (a) Imagen TEM a bajos aumentos de nanopartículas de Cr_2O_3 sobre láminas de GO. En el *inset* se muestra una micrografía a altos aumentos, donde se observa el apilamiento de pocas monocapas de GO. (b) HRTEM de nanopartículas de Cr_2O_3 sobre una lámina de grafito. (c) HRTEM de una nanopartícula de Cr_2O_3 sobre varias monocapas de grafeno. Se aprecia la tendencia del grafeno a apilarse tras el tratamiento térmico; unas 20 monocapas en esta imagen. (d), (e) y (f) Distribución de tamaños ajustada a una distribución lognormal de las nanopartículas de Cr_2O_3 en los *composites* con grafito, grafeno y GO, respectivamente.

La estructura de las nanopartículas de Cr_2O_3 y sus *composites* se investigó también mediante espectroscopia Raman en un microscopio confocal. En la Figura 5.8.(a) se muestra un espectro típico de las nanopartículas de Cr_2O_3 obtenidas a 350 °C. En este se pueden observar máximos centrados en 300 (E_g), 348 (E_g), 525 (E_g), 552 (A_{1g}) y 612 (E_g) cm^{-1} . Todos ellos corresponden al Cr_2O_3 ¹⁵. Además, se puede observar el pico centrado en 820 cm^{-1} , en este caso siendo el pico dominante. Tal y como se discutió anteriormente, corresponde a un modo - inactivo *a priori* en Raman - proveniente de una vibración O- Cr^{3+} -O, el cual se vuelve activo a consecuencia de un desorden estructural.

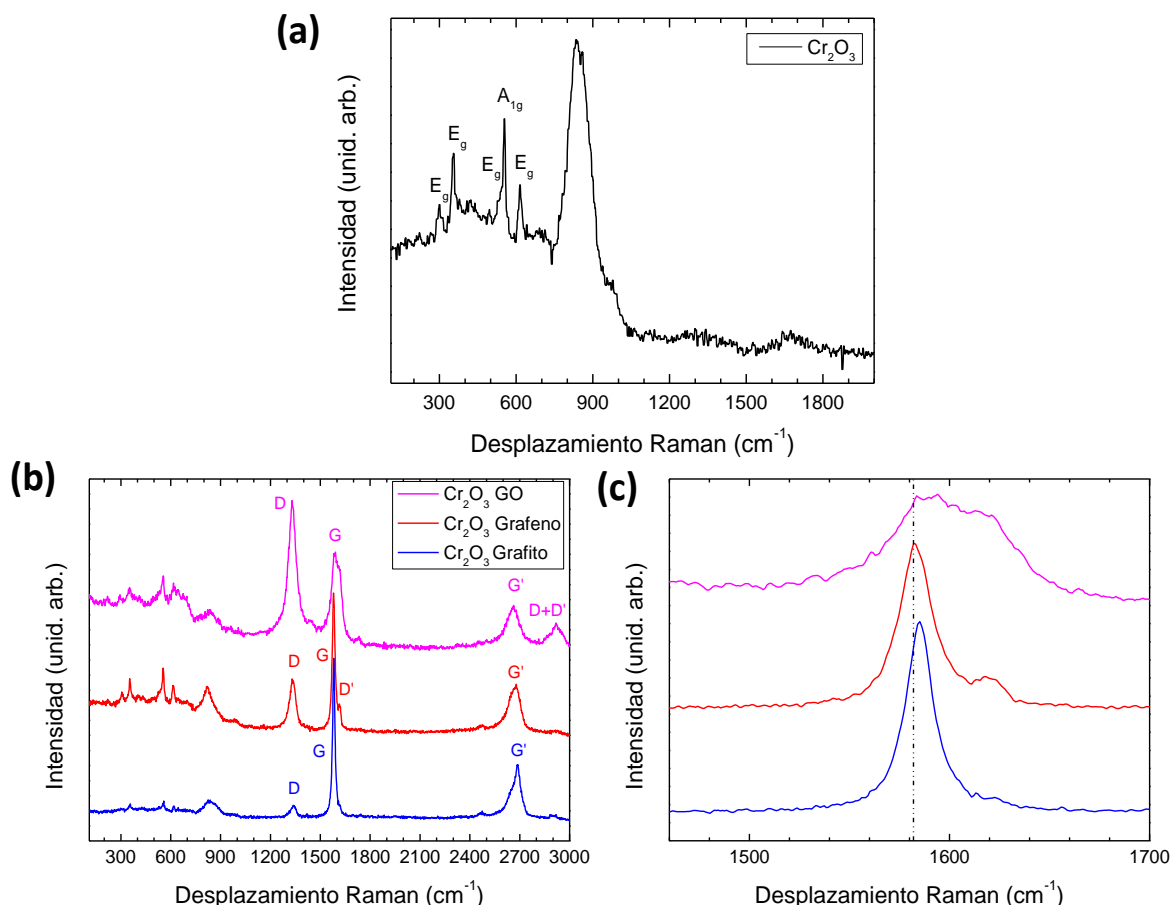


Figura 5.8. Espectros Raman correspondientes a (a) nanopartículas de Cr_2O_3 y (b) sus *composites* con grafito (azul), grafeno (rojo) y GO (rosa). En (c) se muestra en detalle la banda G de los tres *composites*.

Por otro lado, en la Figura 5.8. (b) se muestran los espectros Raman de los *composites* de Cr_2O_3 con grafito, grafeno y GO. En ellos se pueden observar la suma de los espectros de las nanopartículas con los de la correspondiente forma alotrópica de carbono¹⁸. Existen varios aspectos destacables de estos espectros. Por un lado, en el *composite* con grafeno, tal y como se había visto en TEM, se observa cierta “grafitización” (apilamiento de varias monocapas). Esto se puede detectar en la intensidad relativa de la banda G frente a la banda G’ ($G/G' \sim 1.5$) y en la posición de la banda G’ ($\sim 2678 \text{ cm}^{-1}$), cuyo aspecto se asemeja más al propio de un espectro Raman de grafito¹⁹. Por otro lado, en el *composite* con GO se observa la presencia de una banda adicional situada en $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$, señalada como D+D’. La naturaleza de esta banda está directamente relacionada con una alta concentración de defectos y un alto grado de desorden estructural^{20,21}, lo que confirma lo observado mediante XRD y evidencia el daño estructural sufrido por el GO a consecuencia del método de síntesis. Otro aspecto de interés es la posición de la banda G. En el caso del *composite* con grafeno, esta se encuentra centrada en $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (su posición habitual), pero en los *composites* con grafito y GO aparece desplazada hacia mayores números de onda, como se puede ver en detalle en la Figura 5.8. (c). En el caso del GO este

desplazamiento se podría atribuir a un alto grado de desorden y a la ruptura de los enlaces tipo sp^2 debido a la presencia de grupos funcionales en su estructura ²². En el caso del grafito este tipo de desplazamiento se podría atribuir a una tensión compresiva, la cual se ha observado en láminas de grafeno y grafito tratadas a temperaturas superiores a 300 °C ^{23,24}. Sin embargo, la existencia de tal tensión ensancha la banda G, lo que no se observa en nuestro caso. Otra posible explicación de este desplazamiento es la presencia de un efecto transferencia de carga en la interfase entre el Cr_2O_3 y la forma alotrópica de carbono, el cual generaría un dopado de electrones en la red de carbono que provocaría el desplazamiento de la banda G sin ensancharla ^{25,26}.

Con el fin de analizar en detalle la naturaleza de este desplazamiento, se realizó un estudio en profundidad de las bandas referentes a las formas alotrópicas de carbono en los *composites* con grafeno y con grafito. Para ello se compararon las muestras de referencia de grafeno y grafito antes y después de someterlas al mismo tratamiento térmico (2 h @ 350 °C) que sus respectivos *composites* con Cr_2O_3 . En la Figura 5.9 se muestran los resultados de dicha comparación. En el caso del *composite* con grafeno (Figura 5.9. (a)), observamos que entre la muestra de grafeno de referencia, el grafeno calentado a 350 °C y el *composite* de Cr_2O_3 - Grafeno, la posición de las bandas es análoga, siendo la intensidad relativa entre las bandas D/G y la forma de la banda G' lo que varía de unas a otras. Esto indica una variación del número de defectos y una variación en el apilamiento de las monocapas, pero no una interacción con las nanopartículas de Cr_2O_3 . En el caso de las muestras con grafito (Figura 5.9. (b) y (c)), se puede observar como en el caso del *composite*, la banda G se desplaza hacia mayores números de onda en comparación con el grafito de referencia y el tratado a 350 °C (Tabla II). El hecho de encontrar este desplazamiento sólo en el *composite* con Cr_2O_3 y no en la muestra de grafito calentada, sugiere que puede descartarse la posibilidad de que el mismo se deba a una tensión compresiva inducida por el tratamiento térmico, como se había mencionado anteriormente. Las deconvoluciones a perfiles Lorentzianos efectuados para la banda G en los tres casos muestran, además del desplazamiento, variaciones significativas en las correspondientes anchuras a media altura (FWHM). En concreto, la FWHM del *composite* es sensiblemente menor que las de las dos muestras de grafito, como también se muestra en la Tabla II. Tanto el desplazamiento de la banda G como la disminución de su anchura a media altura se encuentra de acuerdo con lo observado en grafeno cuando existe dopado con electrones ^{18,27,28}. Aunque este efecto no ha sido previamente reportado en grafito, la naturaleza de la banda G es la misma tanto en grafeno como en grafito, lo que nos hace considerar que el efecto de dopado debe afectar a la banda G del mismo modo en ambos materiales. De todo esto se puede inferir la existencia de una fuerte interacción entre las nanopartículas de Cr_2O_3 y el grafito.

Cabe destacar que en el caso del *composite* con GO, el estudio de este efecto es mucho más complicado, ya que el desplazamiento de la banda G no sólo podría deberse a una interacción de las nanopartículas de Cr_2O_3 , sino también a la presencia de un elevado número de defectos correspondientes a la aparición de enlaces del tipo sp^3 ²².

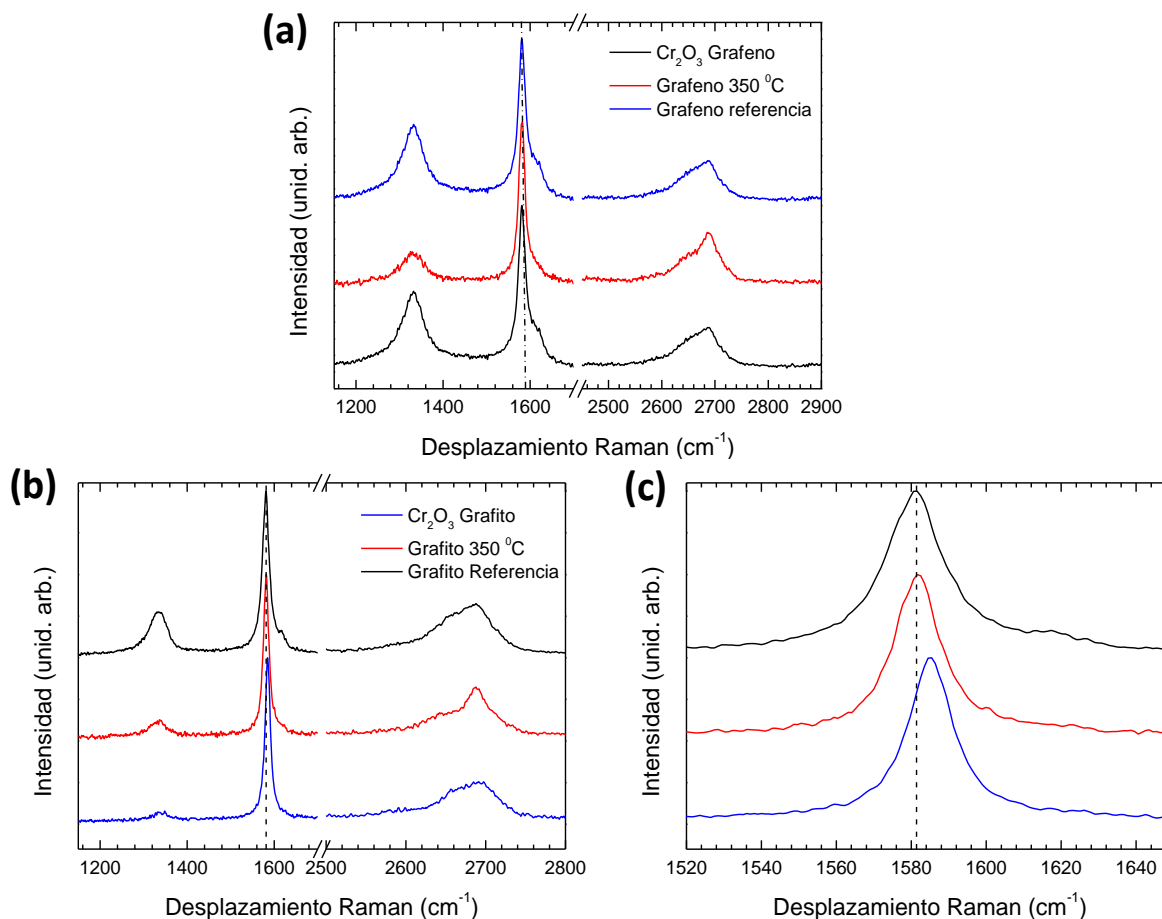


Figura 5.9. Espectros Raman de diferentes materiales mostrando las bandas características de las formas alotrópicas de carbono. (a) Comparación de una muestra de grafeno, grafeno calentado 350 °C y el *composite* de Cr_2O_3 -Grafeno. (b) Comparación de una muestra de grafito, grafito calentado 350 °C y el *composite* de Cr_2O_3 -Grafito. (c) Detalle de la banda G de las muestras de grafito y el *composite* Cr_2O_3 -Grafito.

Tabla II. Posición y anchura a media altura de la banda G para las muestras de grafito y el *composite* Cr_2O_3 -Grafito.

Grafito de referencia		Grafito 2h @ 350 °C		Cr_2O_3 - Grafito	
Posición (cm^{-1})	FMWH (cm^{-1})	Posición (cm^{-1})	FMWH (cm^{-1})	Posición (cm^{-1})	FMWH (cm^{-1})
1580.8	19.0	1581.3	14.9	1585.0	13.5

Finalmente, en lo referente a los picos relacionados con las nanopartículas de Cr_2O_3 , se puede observar como la intensidad relativa entre la banda centrada a 820 cm^{-1} y el pico centrado en 552 cm^{-1} , máximo de mayor intensidad del Cr_2O_3 , es mayor en los casos de los *composites* con grafito y con GO en comparación el *composite* con grafeno. Esto se encuentra de acuerdo con los resultados observados en TEM, siendo las nanopartículas de los *composites* con grafito y GO las que presentan menor tamaño medio, de modo que los efectos de desorden superficial son más acusados en ellas.

Con objeto de corroborar que el cromo de las nanopartículas se encuentra únicamente en el estado de oxidación 3+, se realizaron medidas de XPS utilizando radiación sincrotrón. Los resultados de la deconvolución de los espectros correspondientes al nivel 2p del cromo y el nivel 1s del oxígeno resultaron ser análogos para las nanopartículas y los *composites*. En la Figura 5.10 se muestran los espectros XPS de las nanopartículas de Cr_2O_3 . En el caso del espectro del nivel 2p del Cr, podemos encontrar dos máximos centrados aproximadamente en 586 y 576 eV, posiciones correspondientes a las energías de enlace del Cr $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, respectivamente. La deconvolución de estos espectros se realizó de acuerdo al modelo de Chambers y Droubay^{29,30}, confirmándose en todas las muestras la presencia de Cr en estado de oxidación 3+ exclusivamente. La deconvolución del nivel 1s del oxígeno apoya este resultado, puesto que se encuentra una única contribución del enlace Cr-O centrada en 530.1 eV. La segunda contribución que se puede observar en 531.6 eV se atribuye a oxígeno atmosférico adsorbido en superficie.

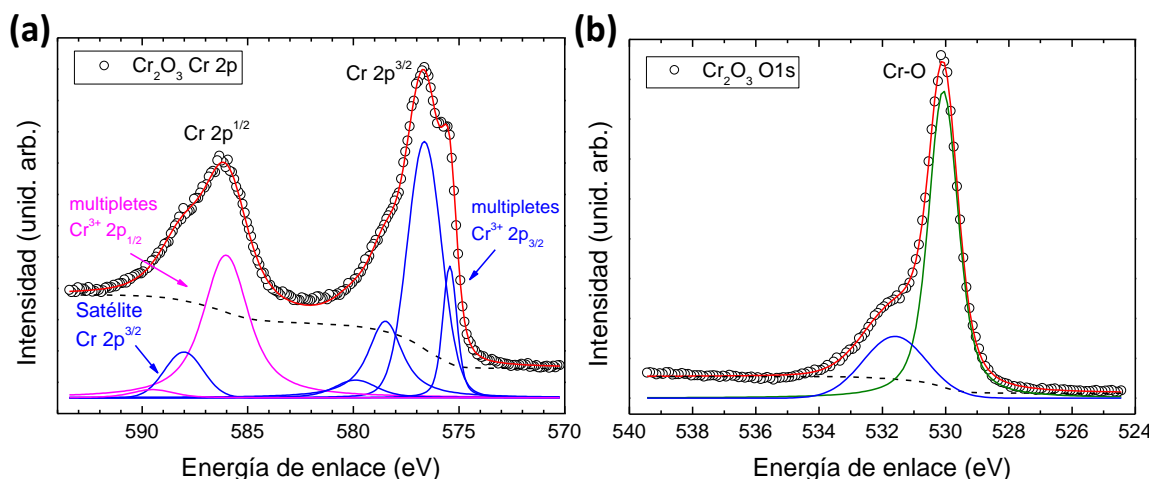


Figura 5.10. Espectros XPS de las nanopartículas de Cr_2O_3 . (a) Nivel 2p del cromo. Las bandas en color azul corresponden a las contribuciones del $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$ resultantes de la deconvolución, mientras que las rosas corresponden a las contribuciones de $\text{Cr}^{3+} 2p_{1/2}$. (b) Nivel 1s del oxígeno. La banda verde corresponde a la contribución del enlace Cr-O mientras que la azul se atribuye a oxígeno atmosférico.

Asimismo, en los *composites* se estudió el nivel 1s del carbono. Los espectros correspondientes a las nanopartículas con grafito y grafeno se muestran en la Figura 5.11. En ellos se observa una intensa contribución proveniente de los enlaces C-C con

hibridación sp^2 (284.5 eV), además de una segunda banda ancha centrada en 285.4 eV correspondiente a enlaces C-OH o enlaces C-O^{31,32}, siendo esta notablemente más intensa en el caso del *composite* con grafito. Finalmente, en el *composite* con grafeno aparece una tercera banda centrada en 287.5 eV característica de los enlaces tipo C=O^{31,32}. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Raman, en el caso del *composite* con grafeno esta contribución puede deberse a la existencia de cierto daño (oxidación parcial de las láminas de grafeno) generado durante el proceso de síntesis³³. Sin embargo, en el caso del *composite* con grafito el espectro Raman no revela la presencia de un número elevado de defectos ni la oxidación del mismo (aumento de la banda D y ensanchamiento de la banda G³⁴) que justifique la presencia y especialmente la intensidad de esta banda. Por consiguiente, esta contribución puede encontrarse directamente relacionada con la interacción previamente observada entre las nanopartículas de Cr_2O_3 y el grafito y la existencia de un enlace entre ambos materiales. Tal enlace se establecería entre los átomos de oxígeno superficiales del Cr_2O_3 y los átomos de carbono en la interfase entre ambos, es decir, se trataría de un enlace tipo Cr-O-C. De hecho, es importante destacar que no se observa en las medidas de XPS contribución alguna correspondiente a un enlace Cr-C en el nivel 1s del carbono. La existencia de tales enlaces daría lugar a un pico en (283 ± 0.3) eV en los correspondientes espectros³⁵ que no se aprecia en nuestro caso. La existencia de este tipo de enlaces en la interfase entre nanopartículas de otros óxidos metálicos, tales como Fe_3O_4 , NiO ó CuO, y láminas de grafeno ó GO se ha evidenciado mediante medidas de XPS en trabajos anteriores^{36–38}.

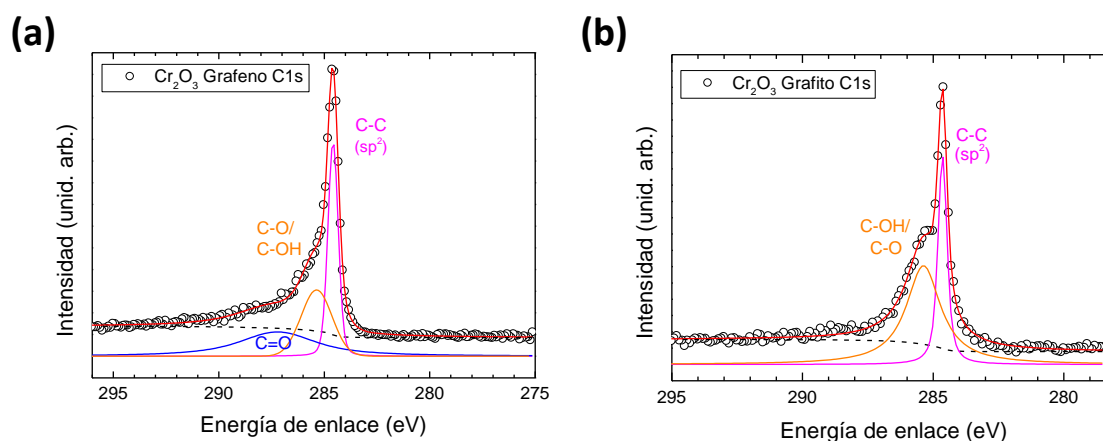


Figura 5.11. Espectros XPS del nivel C 1s medidos en las nanopartículas de Cr_2O_3 con grafeno (a) y con grafito (b).

Para corroborar esta hipótesis, es importante estudiar el nivel 1s del oxígeno en estas muestras. En la Figura 5.12 se muestra una comparación de los espectros O 1s de las nanopartículas de Cr_2O_3 y los *composites* Cr_2O_3 -Grafeno y Cr_2O_3 -Grafito. En los tres espectros encontramos la contribución correspondiente al enlace Cr-O centrada en 530 eV, además de la señal correspondiente a los oxígenos adsorbidos de la atmósfera, señalado en la gráfica como O_0 . En el caso de la muestra Cr_2O_3 -Grafeno, encontramos

una contribución centrada en 533.5 eV, correspondiente a un enlace del tipo O=C-O, lo cual se encuentra de acuerdo con lo observado en el espectro C 1s e indica una oxidación parcial del grafeno a consecuencia del proceso de síntesis. En el espectro del *composite* Cr_2O_3 -Grafito, también aparece esta contribución, pero es mucho menos intensa. Además, en este caso aparece una nueva señal centrada en 531.8 eV. Esta contribución podría atribuirse a enlaces del tipo C-O-C. Sin embargo, es importante recordar que no existe evidencia en las medidas de Raman de que el grafito se encuentre oxidado tras el proceso de síntesis, lo que nos hace pensar que este pico podría estar asociado a otro tipo de enlace. De hecho, una posibilidad es que corresponda a enlaces del tipo Metal-O-C³⁶. Cabe destacar que siempre que se ha reportado la posible presencia de este tipo de enlace mediante XPS³⁶⁻³⁸, tales medidas se han visto refrendadas por otras efectuadas mediante otras técnicas. En nuestro caso, la presencia de este enlace en la interfase entre las nanopartículas y el grafito se encontraría de acuerdo con la interacción observada mediante espectroscopía Raman.

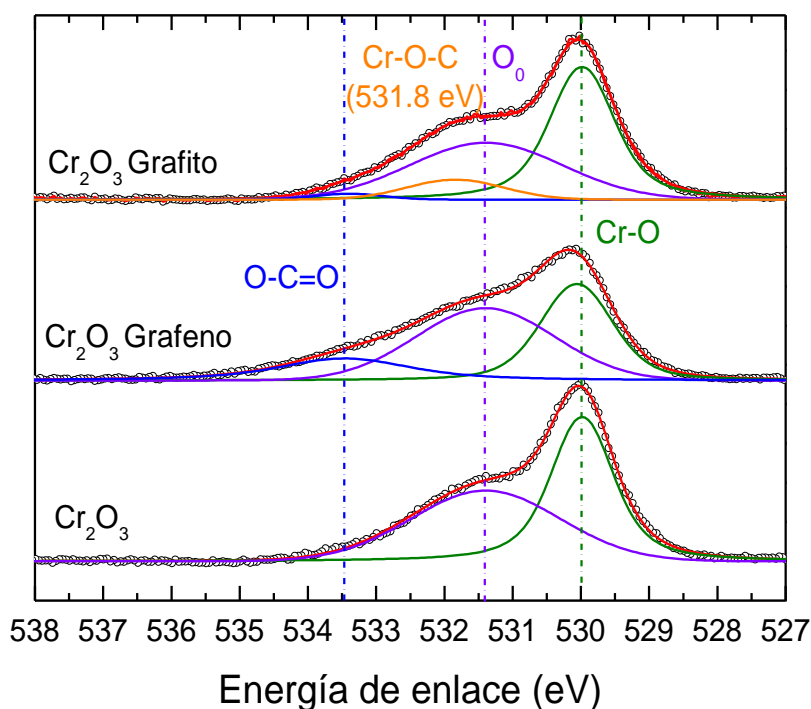


Figura 5.12. Comparación de los espectros XPS del nivel O 1s medidos en las nanopartículas de Cr_2O_3 y sus *composites* con grafeno y con grafito.

En el caso del *composite* con óxido de grafeno, el espectro C1s (Figura 5.13. (a)) muestra una débil contribución de los anillos sp^2 , confirmando nuevamente la existencia de daño estructural. Además, se observan contribuciones provenientes de los enlaces C-OH (285.2 eV), C-O-C (286.3 eV) y C=O (288.5 eV), características de la oxidación del mismo y en este caso dominantes^{31,32}. Dichas contribuciones se confirman con la deconvolución del nivel 1s del oxígeno (Figura 5.13. (b)), donde

además de la banda correspondiente al enlace Cr-O, encontramos tres contribuciones centradas en 530.8 (C-OH), 531.7 eV (C-O) y 532.5 eV (O=C-OH). La contribución dominante en las muestras de GO tratadas a más de 400 °C suele ser la correspondiente a los enlaces C-OH (530.8 eV) ³¹, mientras que en nuestros espectros es la centrada en 531.7 eV. Aunque esta banda podría corresponder a enlaces Cr-O-C, pudiera tener también su origen en enlaces C-O-C ³⁸. De hecho, la posición de la banda de XPS asociada en la literatura a tales enlaces difiere en menos de 0.1 eV de la observada en nuestros espectros.

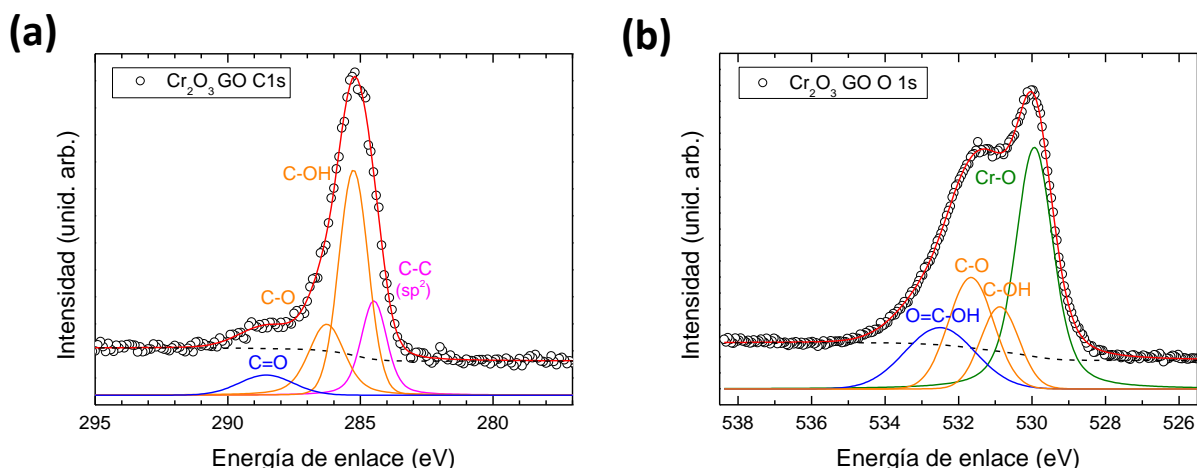


Figura 5.13. Espectros XPS de la muestra Cr_2O_3 GO de los niveles (a) C 1s y (b) O 1s.

Adicionalmente, se realizaron medidas de la banda de valencia de todos los materiales con el fin de observar si la fase alotrópica de carbono introducía algún cambio en su forma o en la posición del nivel de Fermi. En la Figura 5.14 se muestran las bandas de valencia de las cuatro muestras normalizadas. En todas ellas se pueden observar un pico prominente centrado ~1.9 eV y una banda más ancha que se extiende entre 3 y 10 eV, aproximadamente. Estas bandas han sido previamente reportadas experimental y teóricamente para el Cr_2O_3 ^{39,40}. La banda centrada en 1.9 eV corresponde a estados ocupados del Cr 3d, mientras que la banda ancha que se extiende de 3 a 10 eV incluye contribuciones asociadas a estados hibridados del Cr 3d y a estados no hibridados del O 2p. Se puede observar que la presencia de la fase de carbono no produce cambios significativos en la forma ni la posición de dichas bandas. En concreto, no se encuentran desplazamientos significativos de la posición con el nivel de Fermi en los *composites* con GO y grafito. En el caso del *composite* con grafeno, tan sólo se observa un pequeño desplazamiento de unos 0.07 eV. Esto indica que las fases alotrópicas de carbono no introducen cambios relevantes en la banda de valencia de las nanopartículas de Cr_2O_3 .

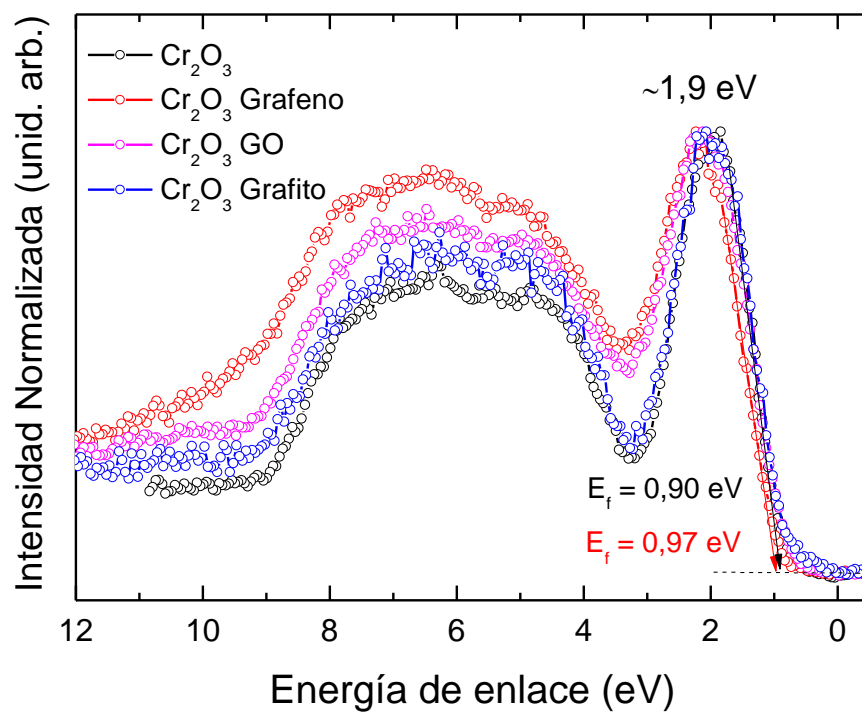


Figura 5.14. Comparación de los espectros XPS correspondientes a la banda de valencia de las nanopartículas de Cr_2O_3 y sus *composites*.

5.4 Referencias.

1. Escardino, A., Mestre, S., Barba, A. & Beltran, V. Kinetic Study of Black Fe₂O₃ - Cr₂O₃ Pigment Synthesis: I, Influence of Synthesis Time and Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 945–950 (2003).
2. Abu-Zied, B. M. Structural and catalytic activity studies of silver/chromia catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **198**, 139–153 (2000).
3. Kitsunai, H., Hokkirigawa, K., Tsumaki, N. & Kato, K. Transitions of microscopic wear mechanism for Cr₂O₃ ceramic coatings during repeated sliding observed in a scanning electron microscope tribosystem. *Wear* **151**, 279–289 (1991).
4. Hu, J., Li, H. & Huang, X. Cr₂O₃-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A66 (2005).
5. Dupont, L., Grugeon, S., Laruelle, S. & Tarascon, J. M. Structure, texture and reactivity versus lithium of chromium-based oxides films as revealed by TEM investigations. *J. Power Sources* **164**, 839–848 (2007).
6. Dupont, L. *et al.* Mesoporous Cr₂O₃ as negative electrode in lithium batteries: TEM study of the texture effect on the polymeric layer formation. *J. Power Sources* **175**, 502–509 (2008).
7. Guo, B., Chi, M., Sun, X. G. & Dai, S. Mesoporous carbon-Cr₂O₃ composite as an anode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **205**, 495–499 (2012).
8. Yue, W., Tao, S., Fu, J., Gao, Z. & Ren, Y. Carbon-coated graphene-Cr₂O₃ composites with enhanced electrochemical performances for Li-ion batteries. *Carbon N. Y.* **65**, 97–104 (2013).
9. Pei, Z. & Zhang, Y. A novel method to prepare Cr₂O₃ nanoparticles. *Mater. Lett.* **62**, 504–506 (2008).
10. Balachandran, U., Siegel, R. W., Liao, Y. X. & Askew, T. R. Synthesis, sintering, and magnetic of nanophase Cr₂O₃ properties. *NanoStructured Mater.* **5**, 505–512 (1995).
11. Kim, D. W., Shin, S. Il, Lee, J. D. & Oh, S. G. Preparation of chromia nanoparticles by precipitation-gelation reaction. *Mater. Lett.* **58**, 1894–1898 (2004).
12. Lima, M. D., Bonadimann, R., de Andrade, M. J., Toniolo, J. C. & Bergmann, C. P. Nanocrystalline Cr₂O₃ and amorphous CrO₃ produced by solution combustion synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1213–1220 (2006).
13. Ii, C., Giovanoli, V. R. & Stadelmann, W. ober kristallines Chrom(III)hydroxid. I. *Helv. Chim. Acta* **3**, (1973).
14. Allen, J. L. & Poeppelmeier, K. R. Synthesis of lithium chromium oxide from a hydroxide precursor. *Polyhedron* **13**, 1301–1310 (1994).
15. Gomes, A. S. O., Yaghini, N., Martinelli, A. & Ahlberg, E. A micro-Raman spectroscopic study of Cr(OH)₃ and Cr₂O₃ nanoparticles obtained by the hydrothermal method. *J. Raman Spectrosc.* **48**, 1256–1263 (2017).
16. Yang, J., Cheng, H., Martens, W. N. & Frost, R. L. Transition of synthetic chromium oxide gel to crystalline chromium oxide: A hot-stage Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1069–1074 (2011).
17. Patterson, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982 (1939).
18. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
19. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
20. Martins Ferreira, E. H. *et al.* Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, (2010).
21. Kaniyoor, A. & Ramaprabhu, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv.* **2**, 0–13 (2012).
22. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
23. Ni, Z. H. *et al.* Tunable Stress and Controlled Thickness Modification in Graphene by Annealing. *ACS Nano* **2**, 1033–1039 (2008).
24. Chen, C.-C. *et al.* Raman Spectroscopy of Ripple Formation in Suspended Graphene. *Nano Lett.* **9**, 4172–4176 (2009).
25. Ryu, S. *et al.* Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO₂ substrate. *Nano*

- Lett.* **10**, 4944–4951 (2010).
26. Romero, H. E. *et al.* n-Type Behavior of Graphene Supported on Si/SiO₂ Substrates. *ACS Nano* **2**, 2037–2044 (2008).
 27. Lee, J. E., Ahn, G., Shim, J., Lee, Y. S. & Ryu, S. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nat. Commun.* **3**, 1024–1028 (2012).
 28. Mueller, S. *et al.* Tip-enhanced Raman mapping of local strain in graphene Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy Niclas Raman characterization of defects and dopants in graphene. doi:10.2182/cjot.07.01
 29. Chambers, S. A. & Droubay, T. Role of oxide ionicity in electronic screening at oxide/metal interfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 1–6 (2001).
 30. Ünveren, E., Kemnitz, E., Hutton, S., Lippitz, A. & Unger, W. E. S. Analysis of highly resolved x-ray photoelectron Cr 2p spectra obtained with a Cr₂O₃ powder sample prepared with adhesive tape. *Surf. Interface Anal.* **36**, 92–95 (2004).
 31. Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P. & Hamilton, J. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17009–17019 (2011).
 32. Zhao, F. *et al.* Graphene-Nanodiamond Heterostructures and their application to High Current Devices. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
 33. Díaz, J., Paolicelli, G., Ferrer, S. & Comin, F. Separation of the sp³ and sp² components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films. *Phys. Rev. B* **54**, 8064–8069 (1996).
 34. Kaniyoor, A. & Ramaprabhu, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv.* **2**, (2012).
 35. Folkenant, M. *et al.* Structure and properties of Cr-C/Ag films deposited by magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **281**, 184–192 (2015).
 36. Zubir, N. A., Yacou, C., Motuzas, J., Zhang, X. & Diniz Da Costa, J. C. Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Sci. Rep.* **4**, 1–8 (2014).
 37. Zhou, G. *et al.* Oxygen bridges between Nio nanosheets and graphene for improvement of lithium storage. *ACS Nano* **6**, 3214–3223 (2012).
 38. Zhang, X. *et al.* ‘butterfly Effect’ in CuO/Graphene composite nanosheets: A small interfacial adjustment triggers big changes in electronic structure and Li-Ion storage performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17236–17244 (2014).
 39. Li, X., Henrich, V. E. & Saitoh, T. Electronic structure of Cr₂O₃ studied by photoemission spectroscopies. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **307**, 205–210 (1993).
 40. Xiaomei Li, L. L. and V. E. H. Resonant photoemission determination of the valence electronic structure of Cr₂O₃. *Solid State Commun.* **84**, 1103–1106 (1992).

- CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE Cr_2O_3 Y SUS *COMPOSITES* -

Capítulo 6

6.1 Introducción.

Cómo se mencionó ya en el Capítulo 4, en los últimos años se ha despertado un creciente interés por el estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de diferentes materiales. Esto se debe, entre otros motivos, a sus potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento magnético o en medicina ¹. Dichas aplicaciones requieren, en general, la estabilidad magnética en el tiempo de las nanopartículas. Sin embargo, como se detalló en el Capítulo 4.1, cuando disminuimos el tamaño de las mismas la anisotropía magnética se vuelve comparable a la energía térmica. Esto provoca que el momento magnético se vuelva inestable en el tiempo y que las nanopartículas entren dentro del denominado régimen superparamagnético, perdiendo así su orden magnético ². Este efecto entra en conflicto con la necesidad de miniaturización para el desarrollo de nuevos dispositivos de memoria magnética y es conocido como “límite superparamagnético” ³.

Es bien sabido que, debido a su estructura tipo corindón, el $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, es un material antiferromagnético, siendo su temperatura de Néel (T_N) $\sim 308\text{ K}$ ⁴. Sin embargo, se ha observado que según reducimos el tamaño de partícula, este óxido acaba presentando un comportamiento superparamagnético ^{5,6}. Además, se ha observado la aparición de ferromagnetismo débil en nanopartículas de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ en función del tamaño de las mismas ^{7,8}. Este tipo de comportamiento se ha atribuido generalmente tanto a defectos en la red cristalina como a iones que quedan magnéticamente descompensados en la superficie de las nanopartículas, acoplándose entre sí con cierto orden magnético ^{9,10}. Por otro lado, se ha observado experimentalmente que según disminuimos el tamaño de las nanopartículas de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ - aumentando por tanto la relación superficie/volumen - los espines descompensados en la superficie van ganando cada vez más importancia, dando lugar a un efecto conocido como

anisotropía de canje (*exchange bias*)^{6,11}. Desde el punto de vista tecnológico, la existencia de este efecto es de gran importancia, ya que - como se describirá posteriormente - aumenta la estabilidad temporal del momento magnético a temperaturas altas, ayudando a vencer el mencionado “límite superparamagnético”³.

6.1.1 *Exchange Bias*.

El fenómeno de *exchange bias* tiene su origen físico en la anisotropía de canje creada en la intercara entre dos materiales con diferentes propiedades magnéticas, generalmente un material antiferromagnético (AFM) y un material ferromagnético (FM). El *exchange bias* se manifiesta como un desplazamiento de los ciclos de histéresis en la dirección del campo cuando la muestra se enfría en presencia de un campo magnético desde una temperatura superior a la T_N del material antiferromagnético hasta una temperatura inferior a T_N ^{12,13}. Este efecto se describe cómo la alineación de los espines del material AFM en la intercara, donde se ordenan paralelamente a los espines del FM durante el proceso de enfriamiento con campo aplicado. Tal acoplo entre los espines del AFM y del FM en la intercara ejerce un torque adicional sobre los espines del material FM, el cual debe ser contrarrestado por el campo magnético aplicado¹³. En la Figura 6.1 se presenta esquemáticamente el acoplo en la intercara FM/AFM durante distintas etapas de un ciclo de histéresis después de enfriar la muestra hasta una $T < T_N$ con campo aplicado. En primera instancia, los espines del FM y del AFM se encuentran alineados entre sí en la intercara. Cuando se invierte el campo magnético, los espines del FM comienzan a rotar. Si la anisotropía del AFM es lo suficientemente grande, los espines del AFM permanecen fijos, de modo que ejercerán un torque sobre los espines del FM, tratando de mantenerlos alineados en su posición original. Por tanto, el campo magnético necesario para invertir completamente la magnetización del FM será mayor que el que se necesitaría si los espines no se encontrasen acoplados en la intercara. Cuando se invierte de nuevo el campo, el torque ejercido por los espines del AFM favorecerá la inversión de los espines del FM, por lo que en este caso el campo magnético necesario para realizar dicha inversión será menor. El efecto neto de este acoplamiento se traduce en un desplazamiento de los ciclos de histéresis a lo largo del eje del campo magnético, cuantificado a través del campo de *exchange bias*, H_{EB} ¹³.

El comportamiento magnético observado en todas las muestras, tanto en las curvas FC-ZFC como en los ciclos de histéresis, es característico - como se explicó en el Capítulo 4 - de nanopartículas superparamagnéticas¹⁴. Los valores que aparecen en la Tabla I se encuentran de acuerdo con los que pueden encontrarse en la literatura para nanopartículas de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ^{5,15}. Al igual que en el caso del *composite* de hematita con GO, se observa que el *composite* de Cr_2O_3 con GO presenta valores de imanación sensiblemente superiores a los del resto de muestras. Este efecto, como se explicó anteriormente, se puede atribuir a la presencia de defectos del tipo sp^3 y a los grupos

funcionales en el óxido de grafeno ¹⁶⁻¹⁸, los cuales se han observado y analizado en el capítulo anterior mediante Raman y XPS. Cabe destacar que las altas temperaturas de irreversibilidad (temperatura por debajo de la cual las curvas FC y ZFC dejan de coincidir) que se observan en todas las curvas FC-ZFC pueden ser indicativas de la posible existencia de un fenómeno de *exchange bias* ¹⁹.

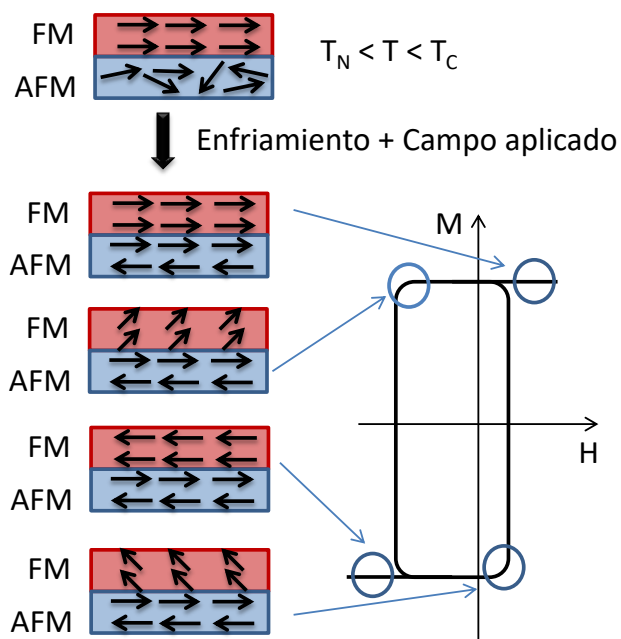


Figura 6.1. Esquema de la configuración de espines en una intercara FM/AFM en distintas etapas de un ciclo de histéresis de un material que presenta *exchange bias*. Figura adaptada de la referencia [11].

6.2 Caracterización magnética.

Las propiedades magnéticas de las muestras descritas en el capítulo anterior (Cr_2O_3 , Cr_2O_3 -Grafito, Cr_2O_3 -Grafeno y Cr_2O_3 -GO) se estudiaron en un magnetómetro SQUID mediante curvas de imanación frente a la temperatura en el rango 5-298 K sin campo aplicado durante el enfriamiento (*Zero Field Cooled*, ZFC) y con campo aplicado (1000 Oe) durante el enfriamiento (*Field Cooled*, FC). El campo aplicado durante la medida de ambos tipos de curvas fue de 1000 Oe. Además, se midieron ciclos de histéresis a 5 y 298 K con un campo aplicado máximo de 5 T.

6.2.1 Curvas FC-ZFC y ciclos de histéresis.

Para comenzar la caracterización magnética de las muestras, se realizaron curvas ZFC-FC, así como ciclos de histéresis a 5 y 298 K. En la Figura 6.2 se muestran resultados representativos obtenidos para las muestras de Cr_2O_3 -Grafito y Cr_2O_3 -GO, obteniéndose resultados análogos en la forma de las curvas para los cuatro casos. Los

parámetros magnéticos más relevantes determinados para cada muestra a partir de tales medidas se presentan en la Tabla I. La temperatura media de bloqueo se determinó a través del máximo de la derivada de la curva resultante de restar las imanaciones FC y ZFC.

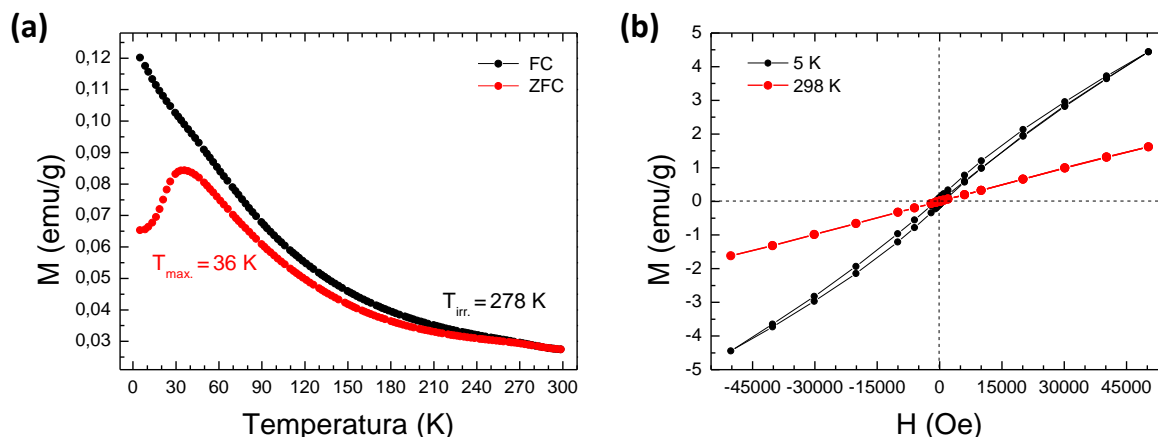


Figura 6.2. (a) Curvas FC-ZFC de la muestra Cr_2O_3 -Grafito y (b) ciclos de histéresis a 298 K y 5 K de la muestra Cr_2O_3 -GO.

Tabla I. Parámetros magnéticos obtenidos de las curvas FC-ZFC y los ciclos de histéresis de la muestra de Cr_2O_3 y sus *composites*.

	Curvas FC-ZFC			Ciclos de Histéresis			
	T_B ZFC (K)	T_{irr} (K)	M en T_B (emu/g)	H_c a 5K (Oe)	H_c a 298K (Oe)	M_{max} a 5K (emu/g)	M_{max} a 298K (emu/g)
Cr_2O_3	19	270	0.088	840	5	3.77	1.60
Cr_2O_3 -Grafeno	16	294	0.075	500	6	3.39	1.45
Cr_2O_3 -Grafito	21	278	0.075	1050	8	3.24	1.34
Cr_2O_3 -GO	24	281	0.398	820	5	4.46	1.63

6.2.2 Ciclos de histéresis FC.

Los resultados obtenidos en la caracterización magnética de nuestras muestras, así como su morfología (nanopartículas laminares muy delgadas, con una alta relación superficie/volumen) sugieren la posible existencia de un fenómeno de *exchange bias*, posiblemente asociado a espines desapareados en superficie. Para verificar esta hipótesis, realizamos medidas de ciclos de histéresis con campo aplicado (5 T en nuestro caso) durante el enfriamiento desde 298 K a 5 K. En la Figura 6.3 se presentan los ciclos obtenidos para las cuatro muestras. Podemos observar que el ciclo se encuentra desplazado en todos los casos hacia valores negativos del campo magnético y valores positivos de la magnetización. Definiendo el campo de *exchange bias* como

$$H_{EB} = |(H_1 + H_2)|/2$$

y el campo coercitivo cómo:

$$H_C = (H_1 - H_2)/2$$

dónde H_1 y H_2 corresponden a las intersecciones del ciclo con el eje horizontal de campo aplicado²⁰, obtenemos los valores que se presentan en la Tabla II. Se puede observar que ambos campos aumentan en todos los casos con la presencia del grafito y el GO, siendo los mayores valores los obtenidos para el *composite* con grafito. Este comportamiento y los valores obtenidos se discutirán en el apartado 6.2.3.

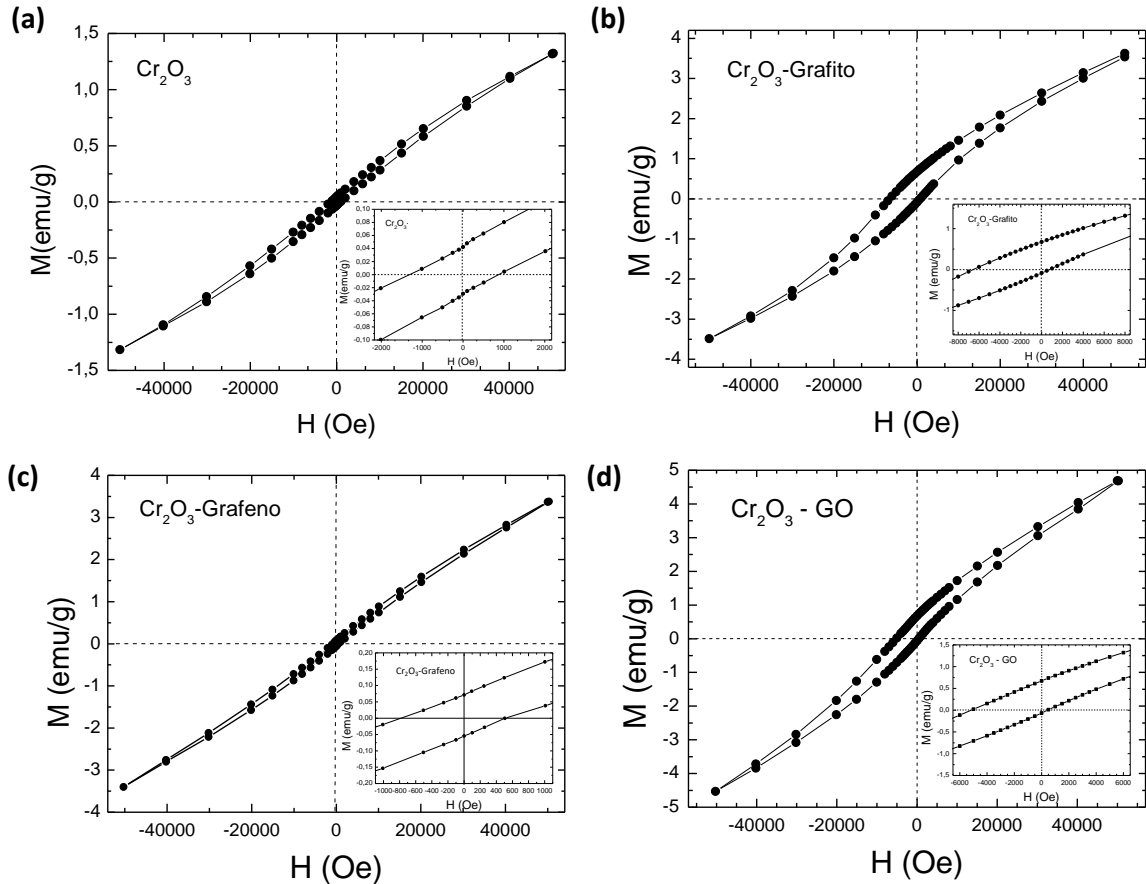


Figura 6.3. Ciclos FC (5T) de las muestras investigadas: (a) Cr_2O_3 , (b) Cr_2O_3 -Grafito, (c) Cr_2O_3 -Grafeno y (d) Cr_2O_3 -GO. En los *inset* puede apreciarse con claridad la magnitud del campo de EB en cada caso.

Tabla II. Campos de *exchange bias* y coercitivos obtenidos para las muestras de Cr_2O_3 y sus *composites* a partir de ciclos de histéresis FC (5 T).

	Ciclos de histéresis FC	
	H_{EB} (Oe)	H_C (Oe)
Cr_2O_3	220	1084
Cr_2O_3 Grafeno	139	643
Cr_2O_3 GO	2391	2778
Cr_2O_3 Grafito	2925	3654

Para corroborar la veracidad de este efecto, se realizaron una serie de medidas características y distintivas del EB. En primer lugar, se realizaron nuevamente las medidas de ciclos FC, pero en este caso aplicando el campo magnético en sentido opuesto. Es decir, enfriamos las muestras de 298 K a 5 K aplicando un campo de -5T. En este caso, el desplazamiento del ciclo debería observarse en sentido opuesto al primer caso (cuando enfriamos a 5T). La Figura 6.4 muestra como ejemplo esta medida en la muestra Cr_2O_3 - Grafito. En efecto, el desplazamiento del ciclo es en sentido opuesto al caso de cuando enfriamos a 5T. Por otra parte, podemos observar que el campo de EB cuando aplicamos 5T es igual a 2924 Oe, valor muy próximo al obtenido cuando enfriamos a -5T, donde el campo de EB es igual 2902 Oe. Esto prueba la existencia de un verdadero campo de EB y que dicho desplazamiento no se debe a un error de medida o un efecto de ciclo pequeño (*minor loop effect*)¹³.

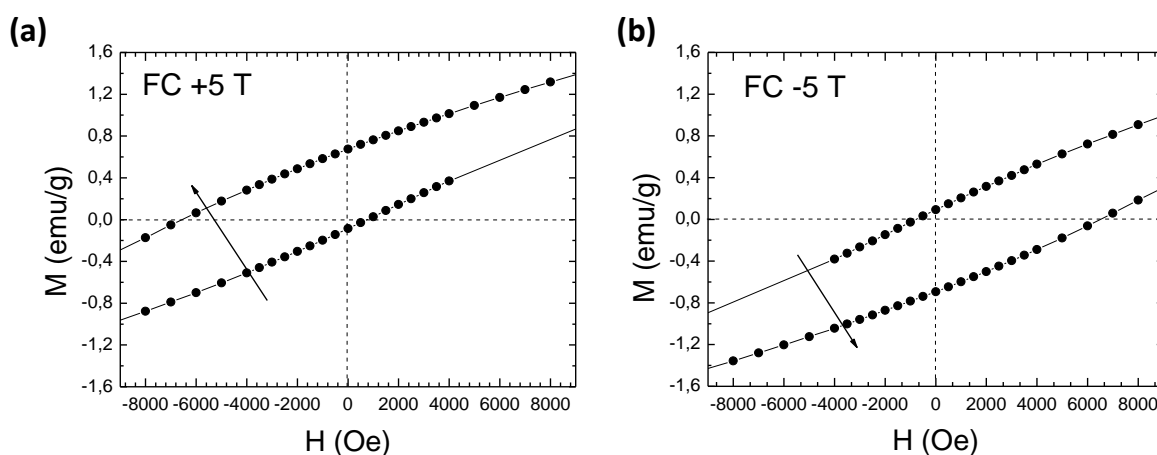


Figura 6.4. Ciclos FC (a) 5T y (b) -5T de la muestra Cr_2O_3 - Grafito. $T = 5\text{K}$.

Además, se estudió la evolución del campo de *exchange bias* y el campo coercitivo con la temperatura. En la Figura 6.5 se muestran los resultados obtenidos para las muestras Cr_2O_3 - Grafito y Cr_2O_3 - GO. En ella se puede ver como ambos campos disminuyen abruptamente al calentar el material desde 5 K hasta aproximadamente 20 K (temperatura muy cercana a la temperatura media de bloqueo). En el caso de la muestra Cr_2O_3 - Grafito, se puede observar como ambos campos siguen disminuyendo hasta anularse prácticamente por completo al entrar en el régimen superparamagnético. Sin embargo, para la muestra Cr_2O_3 - GO y en el intervalo $32\text{K} < T < 200\text{K}$, mientras que el campo de *exchange bias* continúa disminuyendo, el campo coercitivo tiende a estabilizarse e incluso aumenta ligeramente. Este comportamiento se debe a que cuando nos encontramos por encima de la temperatura de bloqueo, pero antes de entrar por completo en el régimen superparamagnético, el orden antiferromagnético empieza a ser inestable. Por ello, el AFM aún experimenta el torque generado por el acoplamiento FM/AF, pero este es el mismo en ambas direcciones (el ciclo se ensancha, pero no se desplaza), lo que provoca un aumento del campo coercitivo, pero no del campo de *exchange bias*. Este comportamiento se ha

observado en nanopartículas superparamagnéticas con una distribución ancha de tamaños que experimentan *exchange bias* en sistemas FM/AFM ²¹. Con ello se demuestra que cuando el comportamiento antiferromagnético deja de ser estable, deja de contribuir al efecto de *exchange bias*, pero sí puede contribuir a la coercitividad total del sistema ²¹. La aparición de este efecto en el *composite* con GO y no en el de grafito se encuentra de acuerdo con los resultados obtenidos mediante TEM, donde la distribución de tamaño de las partículas de Cr_2O_3 es más estrecha en el caso del *composite* con grafito. Además, las láminas de grafito presentan un número de capas mucho menos variable que la muestra de GO, donde las imágenes de TEM permitieron observar zonas donde el número de capas apiladas variaba desde cuatro a más de veinte, lo que supone una dispersión de volumen mayor en dicha muestra.

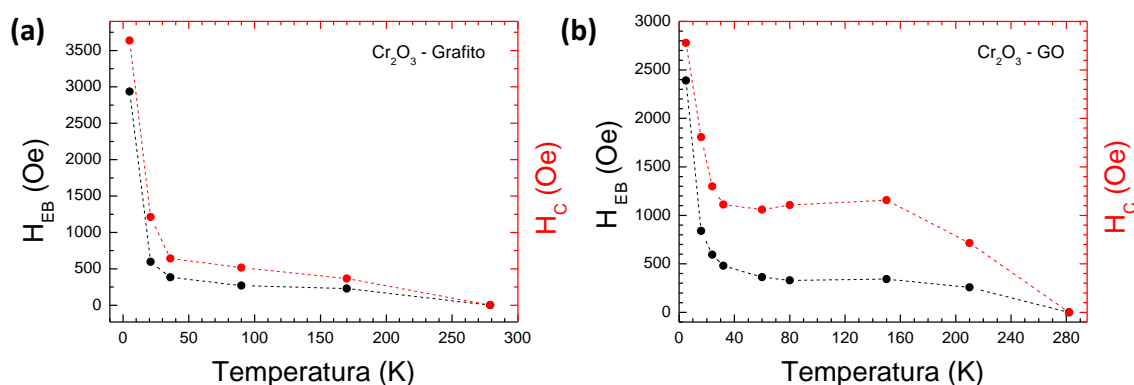


Figura 6.5. Evolución de los campos H_{EB} y H_C con la temperatura en la muestras Cr_2O_3 - Grafito (a) y Cr_2O_3 - GO (b).

Del mismo modo que el campo de *exchange bias* varía con la temperatura, se ha observado en trabajos previos con nanopartículas que este también depende del campo aplicado durante el proceso de FC, pudiendo seguir diferentes tendencias en función de la anisotropía que presente el sistema ²². Para observar esta dependencia se midieron nuevamente los ciclos de histéresis en FC con diferentes campos de enfriamiento aplicados (H_{FC}). En la Figura 6.6 se puede observar la variación del campo de *exchange bias* en función del H_{FC} en los *composites* de Cr_2O_3 con grafito y grafeno. En ambos casos, los valores máximos se midieron para campos de enfriamiento de 3 T y alcanzan los 3230 Oe en el caso del *composite* con grafito y 2515 Oe en el *composite* con GO.

También en ambos casos se pueden distinguir dos regiones, cuando el campo aplicado es menor de 3T y cuando es mayor que este valor. En el primer caso, cuando $H_{FC} < 3\text{T}$, podemos observar como el campo de *exchange bias* aumenta, abruptamente al principio, según aumentamos el campo H_{FC} . Esto está directamente relacionado con el alineamiento de los espines del material FM en la dirección del campo aplicado, de modo que según aumentamos el H_{FC} más espines quedarán alineados y mayor será el *exchange bias*. Es importante recalcar que una vez alineados todos los espines del sistema, el *exchange bias* queda saturado, es decir, ya no puede aumentar más por

mucho que se aumente el H_{FC} ²³. Cuando nos encontramos en el segundo régimen, $H_{\text{FC}} > 3\text{T}$, se puede observar como el campo de *exchange bias* comienza a disminuir ligeramente. Este efecto se ha observado previamente en sistemas que presentan una baja anisotropía magnetocristalina^{24,25}. En estos casos, al aumentar el campo aplicado, el acoplamiento magnético (acoplamiento Zeeman) entre el campo aplicado y el sistema aumenta también, provocando que todo el sistema tienda a alinearse con el mismo^{24,26}. A bajos H_{FC} este acoplamiento es despreciable, pero según aumentamos el campo aplicado este efecto empieza a competir con la interacción de *exchange bias*, lo que se ve reflejado en su disminución.

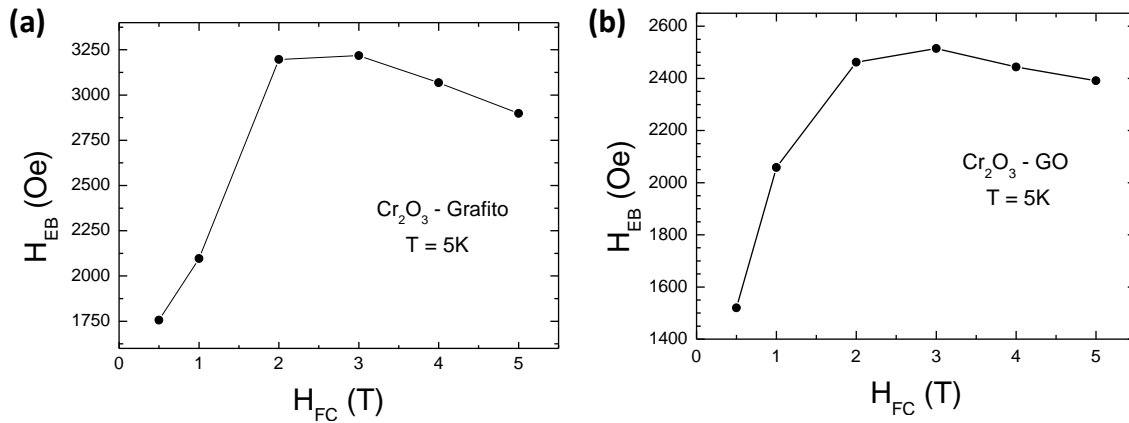


Figura 6.6. H_{EB} en función del campo aplicado al realizar los ciclos de histéresis FC. (a) Cr_2O_3 -Grafito, (b) Cr_2O_3 -GO.

Finalmente, otro efecto que frecuentemente aparece asociado a los materiales que presentan *exchange bias* es el denominado *training effect*. Dicho efecto consiste en la disminución del campo de *exchange bias* en función del número de veces que midamos consecutivamente los ciclos de histéresis²⁷. En la Figura 6.7 y la Figura 6.8 se muestra cómo va disminuyendo el campo de *exchange bias* en función del número de ciclos para las muestras Cr_2O_3 - GO y Cr_2O_3 - Grafito, respectivamente.

Esta disminución de H_{EB} se debe esencialmente a un proceso de relajación en las nanopartículas. En concreto, cuando una heteroestructura que presenta *exchange bias* se enfría con campo aplicado desde temperaturas superiores a T_{N} hasta temperaturas por debajo de T_{B} , inicialmente el AFM termina en un estado multidominio sin importar su anisotropía. Dicho estado no es termodinámicamente estable. En los ciclos de histéresis posteriores, el AFM se empieza a relajar, acercándose cada vez más a su estado de equilibrio, debido a los sucesivos procesos de inversión. A diferencia del material FM, dónde el campo magnético favorece energéticamente la alineación de la magnetización con el campo magnético minimizando la energía de Zeeman, en el AFM no hay energía Zeeman (ya que el AFM no presenta momento magnético) que favorezca a un dominio sobre el otro. Por lo tanto, la relajación progresiva del estado multidominio del AFM es el que da lugar al *training effect* observado^{28,29}.

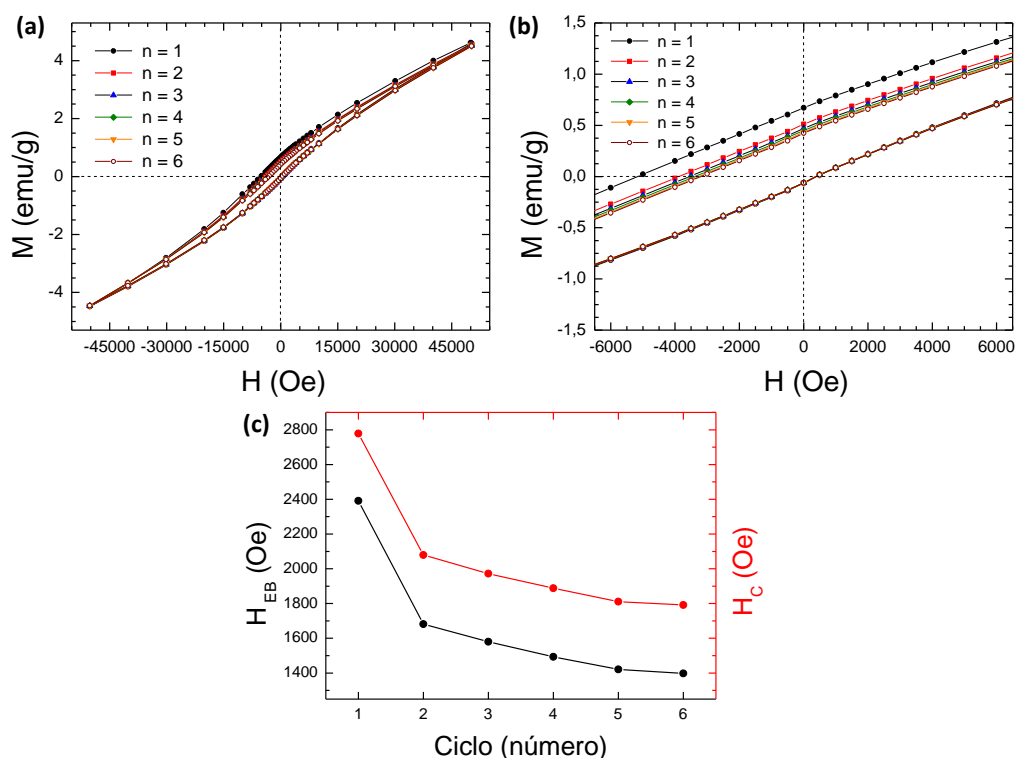


Figura 6.7. *Training effect* para la muestra Cr_2O_3 -GO. (a), (b) Conjunto de seis ciclos de histéresis medidos consecutivamente. (c) Evolución del campo EB y el campo coercitivo en función del número de ciclos.

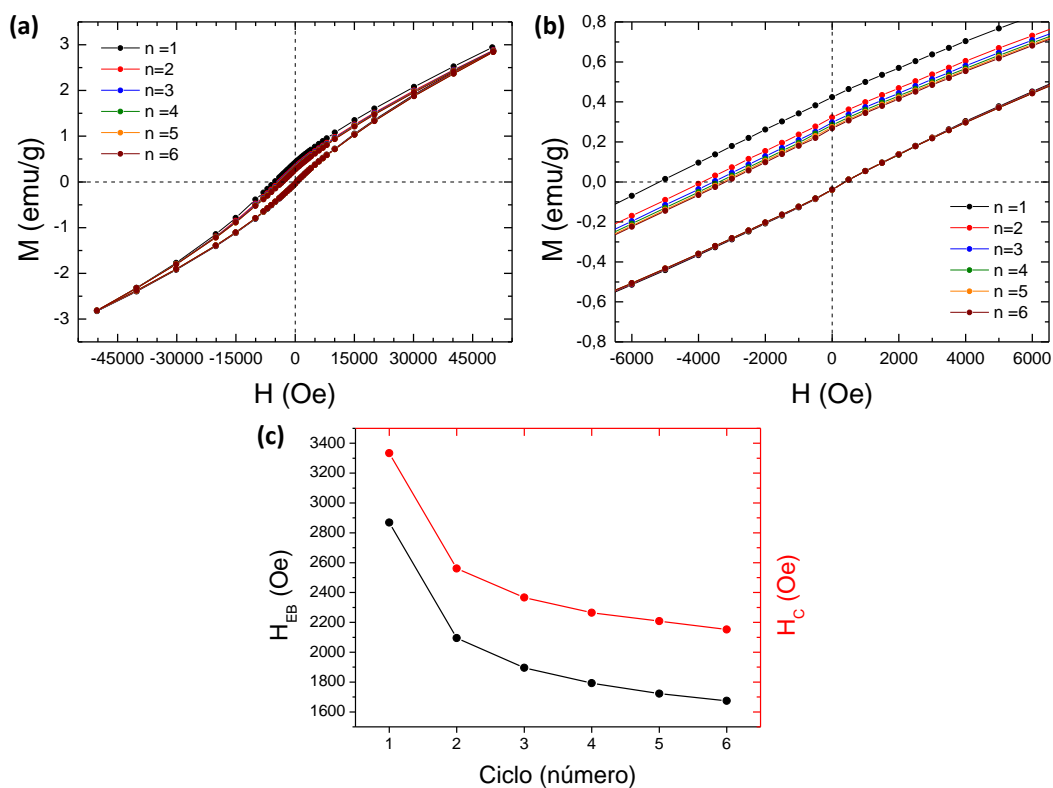


Figura 6.8. *Training effect* para la muestra Cr_2O_3 -Grafito. (a), (b) Conjunto de seis ciclos de histéresis medidos consecutivamente. (c) Evolución del campo EB y el campo coercitivo en función del número de ciclos.

6.2.3 Discusión de resultados.

Tal y como se comentó en la introducción, el fenómeno de *exchange bias* se ha observado con anterioridad en nanopartículas de óxidos antiferromagnéticos, tales como NiO, CuO ó Co_3O_4 ^{19,30,31}, atribuyéndose el mismo a la presencia de espines descompensados en la superficie de estas. En dichos casos, son habituales valores de campos de *exchange bias* comprendidos aproximadamente entre 100 y 400 Oe. Este podría ser el origen de los campos de *exchange bias* obtenidos para nuestras nanopartículas de Cr_2O_3 ($H_{\text{EB}} = 220$ Oe) y su *composite* con grafeno ($H_{\text{EB}} = 139$ Oe), en los cuales la disminución del campo de *exchange bias* se puede justificar debido al aumento del tamaño medio de las nanopartículas integrantes del *composite* con grafeno (45 nm) frente a las de Cr_2O_3 (33 nm) sin compuesto de carbono¹⁵. Sin embargo, los campos de *exchange bias* observados en los *composites* con GO y con grafito, son un orden de magnitud superior a estos (H_{EB} de hasta 3230 Oe). Tales valores son más propios de heteroestructuras de láminas delgadas del tipo FM/AFM crecidas mediante técnicas más sofisticadas y en condiciones muy contraladas, tales como deposición mediante pulsos láser, MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) o CVD (*Chemical Vapor Deposition*), las cuales aseguran la obtención de interfases de alta calidad cristalina y orientaciones cristalográficas que favorezcan la aparición del *exchange bias*^{32–34}.

La composición química de las muestras es un aspecto de elevada importancia. En concreto, se ha observado que la presencia de impurezas metálicas, tales como hierro o manganeso, a nivel de traza o incluso superior^{35–37} está íntimamente ligada al proceso de obtención o fabricación del grafito comercial. A pesar de su relevancia, este hecho no siempre se tiene en cuenta en la literatura a la hora de discutir las propiedades magnéticas de los compuestos de carbono. Para descartar la posible interacción de las nanopartículas de Cr_2O_3 con trazas de metales ferromagnéticos presentes en las formas alotrópicas de carbono, se realizó un análisis cuantitativo mediante espectrometría ICP-OES del grafeno, grafito y óxido de grafeno utilizados en el proceso de síntesis. Los resultados obtenidos se detallan en las Tablas III y IV.

Tabla III. Resultados del análisis ICP-OES realizado en las muestras de grafeno y grafito. Las concentraciones están expresadas en ppm.

	Na	Al	Zn	Cu	Mg	K	<u>Fe</u>	V	Mn	P	Ca	Cr
Grafeno	128	118	86	3.5	90	7	343	1.5	3	90	997	4.4
Grafito	10	21	62	0.5	12	5	37	13	<0.5	50	348	1.8

Tabla IV. Resultados del análisis ICP-OES realizado en la muestra de GO. Las concentraciones están expresadas en ppm.

	Na	Al	Zn	Cu	Mg	K	<u>Fe</u>	Mn	Si	Ca	Cr
GO	0.26	1.6	0.07	24	3.5	1.4	8.7	3.1	28.5	89	0.02

Se puede observar que las concentraciones obtenidas para elementos ferromagnéticos - esencialmente Fe en este caso - son muy bajas y mayores en el caso del grafeno (*composite* que presenta el campo de *exchange bias* más bajo). De este modo, podemos descartar que la existencia de *exchange bias* se deba a la presencia de impurezas magnéticas. Por otra parte, los valores de imanación obtenidos en las curvas $M(T)$ y ciclos de histéresis son demasiado elevados para tener su origen en la existencia de tales impurezas.

Se ha observado en diversos materiales compuestos con formas alotrópicas de carbono, por ejemplo basados en Fe_2O_3 ³⁸, Co_3O_4 ³⁹ o NiO ⁴⁰, la posibilidad de inducir orden magnético en el carbono. Aún se desconoce el origen exacto de este fenómeno, existiendo diversos estudios dónde se atribuye a efectos de proximidad⁴¹ o a un efecto de transferencia de carga⁴². Esta interacción da lugar a una polarización de espín en la interfase entre las nanopartículas y el carbono, generándose un orden ferro o ferrimagnético⁴³. En el capítulo anterior, se observó mediante espectroscopia Raman una posible transferencia de carga entre las nanopartículas de Cr_2O_3 con el grafito y el óxido de grafeno. Además, las medidas de XPS revelaron la posible existencia de un enlace del tipo Cr-O-C en estas muestras. Con el fin de poder confirmar la interacción entre las nanopartículas de Cr_2O_3 y la forma alotrópica del carbono, se realizaron medidas de XAS con radiación sincrotrón en el borde K de este elemento. En la Figura 6.9 se presentan los espectros correspondientes a los tres *composites*. En todos los casos se observan dos picos intensos centrados en aproximadamente 285.3 y 293.4 eV (señalados en la Figura 6.9 como A y B), los cuales corresponden a las resonancias π^* y σ^* , características de los enlaces sp^2 ^{44,45}. Cabe destacar que en el caso del *composite* con GO, el primero de estos máximos está desplazado ligeramente hacia menores energías (284.8 eV). Esto es indicativo de los defectos presentes en la estructura sp^2 de esta muestra⁴⁵ y se encuentra de acuerdo con las medidas de XRD, Raman y XPS mostradas y analizadas en el capítulo anterior. Entre estas dos resonancias, podemos encontrar otros dos picos centrados alrededor de 287.5 eV y 289.0 eV, respectivamente señalados como C y D. El pico D puede atribuirse a defectos provocados por grupos oxidantes, tales como C=O ó C-OH^{44,46}. Esta banda es característica, por tanto, del óxido de grafeno, aunque también está presente en los *composites* con grafeno y grafito. Esto confirma los resultados obtenidos previamente mediante XPS, donde en ambos casos aparecía una banda relaciona con posibles especies oxidantes al estudiar los niveles 1s del carbono y el oxígeno. La banda C indica la presencia de estados “*inter-estratos*” (*interlayer states*)⁴⁷. Estos estados se han descrito en términos de un entorno químico para el carbono distinto al de especies oxidantes convencionales (C-OH ó C-O-C)⁴⁶. La presencia de esta banda se ha observado en espectros de absorción de rayos X de varios *composites* de óxidos binarios, tales como SnO_2 ⁴⁶ o Fe_2O_3 ⁴⁸, con distintas formas alotrópicas de carbono. Aunque se desconoce su origen exacto, se atribuye a una fuerte interacción entre las nanopartículas y el compuesto de carbono⁴⁴. De hecho, este tipo de

interacción se suele atribuir frecuentemente a la presencia de enlaces del tipo metal-O-C, en nuestro caso Cr-O-C, en la superficie de las nanopartículas ⁴⁸. Se puede observar que en el caso de los *composites* con grafito y con óxido de grafeno, la intensidad relativa de esta banda respecto a la banda A es mayor que en el caso del *composite* con grafeno, dónde tal banda es prácticamente inapreciable. Estas observaciones apoyan la existencia de un enlace Cr-O-C y concuerdan con las medidas de XPS del nivel 1s del oxígeno en los *composites* con grafito y GO. Además, se ha confirmado que la presencia de esta banda en los *composites* de nanopartículas con formas alotrópicas de carbono está directamente relacionada con el tamaño de las primeras: a menor tamaño mayor superficie activa y por tanto mayor posibilidad de interacción con los compuestos de carbono ⁴⁸. Este hecho se encontraría de acuerdo con lo observado en TEM, dónde las nanopartículas de Cr_2O_3 presentan mayor tamaño en el *composite* con grafeno que en el resto de *composites* (Cr_2O_3 -Grafito = 28 nm < Cr_2O_3 -GO = 38 nm < Cr_2O_3 -Grafeno = 45 nm).

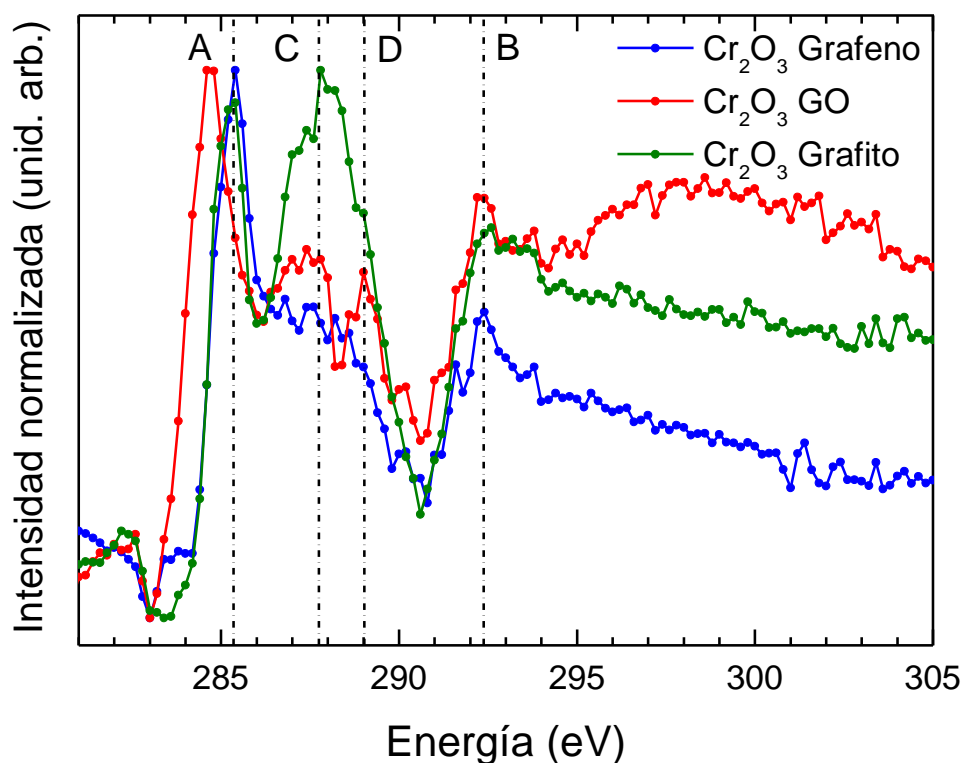


Figura 6.9. Espectros XAS del borde de absorción C-K de los *composites* de Cr_2O_3 con grafito (verde), grafeno (azul) y GO (rojo).

Con el fin de añadir mayor evidencia experimental acerca de la formación de enlaces Cr-O-C en la interfase entre las nanopartículas de Cr_2O_3 y el compuesto de carbono, se realizaron medidas de fotoemisión resonante (RESPES, *Resonant Photoemission*) de la banda de valencia de las tres muestras con energías de excitación correspondientes al borde de absorción C-K. La Figura 6.10 muestra los resultados para energías de excitación comprendidas entre 283 y 292 eV, rango que incluye la correspondientes al

máximo asociado a los *interlayer states* (banda C en la Figura 6.9). Los mapas de intensidad para los *composites* con grafito, grafeno y GO se muestran en la Figura 6.10 (a), (c) y (d), respectivamente. La línea blanca superpuesta corresponde al espectro XAS C-K en cada *composite*. En los mapas correspondientes al grafito y al GO se observa una pérdida de intensidad para energías de enlace de ~ 3.2 eV, cuando se excita la banda de valencia con energías de entre 287 y 288 eV, que precisamente corresponden al pico asociado a los *interlayer states* en los espectros XAS C-K. La Figura 6.10 (b), (d) y (f) muestra los espectros XPS de la banda de valencia de grafito, grafeno y GO, respectivamente, medidos fuera de resonancia (energía de excitación de 283 eV) y en resonancia (287.5 eV). Tales espectros se deconvolucionaron teniendo en cuenta una única contribución del Cr 3d (1.9 eV) y tres contribuciones en el caso del O 2p, correspondientes a estados enlazados (7.3 eV), no enlazados (4.1 eV) y una mezcla de estados enlazados e hibridados con los del Cr 3d (5.8 eV) ^{49,50}.

En el caso de los *composites* con grafeno y con grafito, se observa como la banda correspondiente a estados no enlazados (4.1 eV) disminuye su intensidad relativa respecto a las otras bandas cuando medimos con la energía de excitación de 287.5 eV, (resonante con el máximo del espectro C-K correspondiente a *interlayer states*), mientras que en el caso del *composite* con grafeno la banda de valencia no experimenta cambios apreciables. Esta disminución pone nuevamente de manifiesto la fuerte interacción entre el óxido de Cr y el compuesto de carbono, apoyando la idea de la existencia de enlaces del tipo Cr-O-C exclusivamente en los *composites* con grafito y GO. Con estos resultados podemos confirmar los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman y afirmar la presencia de una fuerte interacción de las nanopartículas de Cr_2O_3 y el grafito y el óxido de grafeno en la interfase entre ambos materiales.

A la vista de los resultados obtenidos mediante Raman, XPS y XAS, la aparición de elevados campos de *exchange bias* (superiores a 2500 Oe) en algunos de los *composites* parece directamente relacionada con la presencia de la mencionada interacción. Recientemente, se ha demostrado mediante cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) que en la interacción entre láminas delgadas de Cr_2O_3 y grafeno, el Cr_2O_3 puede inducir - mediante una transferencia de carga relativamente pequeña - una alta polarización de espín en el carbono, dando lugar a la presencia de estados ferromagnéticos en el mismo ⁵¹. Este modelo sugiere, por tanto, la formación de una estructura del tipo AFM/FM entre ambos y estaría de acuerdo con lo observado experimentalmente en nuestros *composites* con grafito y GO, explicando el más que notable aumento del campo de *exchange bias* en estas muestras.

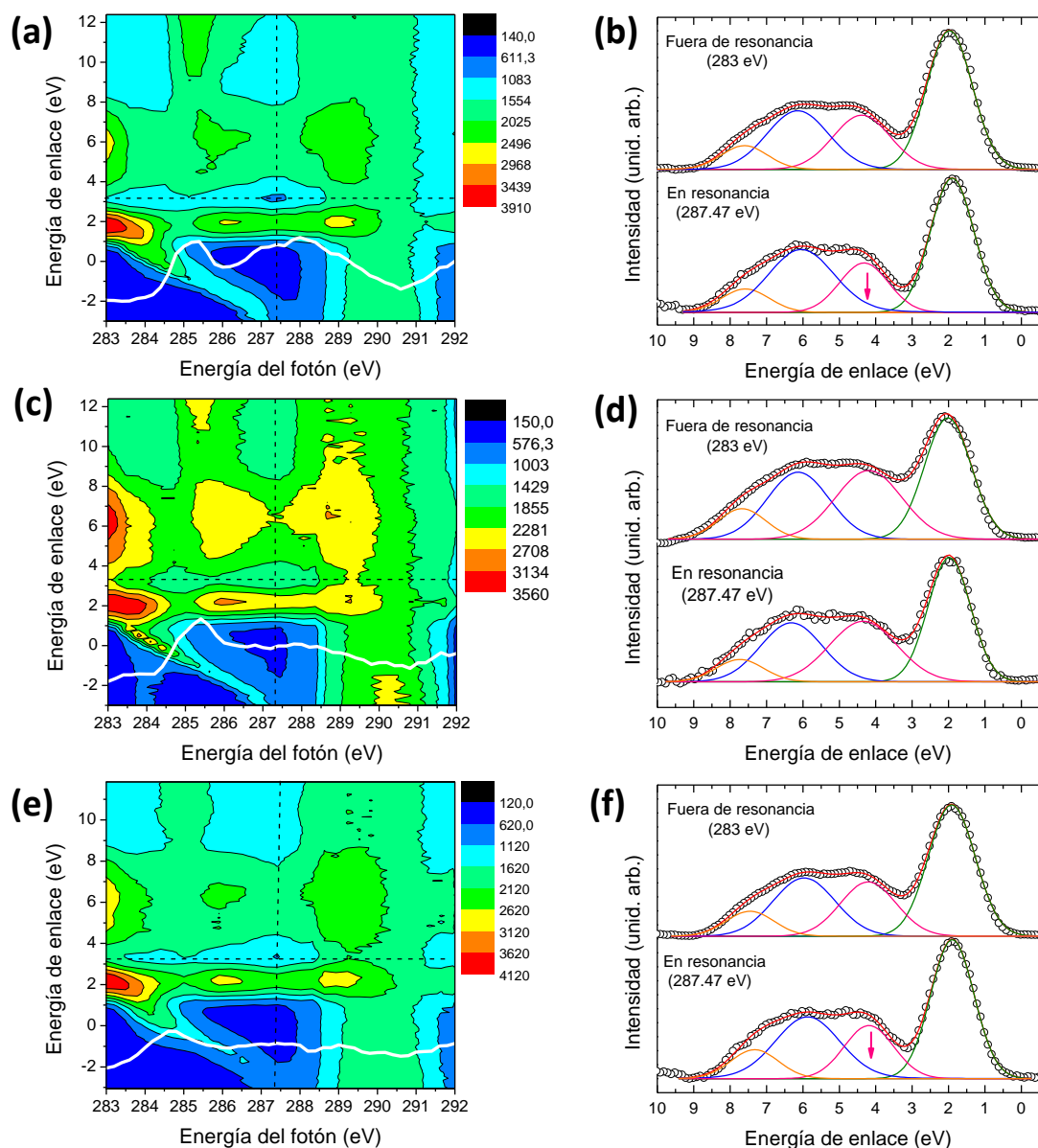


Figura 6.10. Medidas RESPEC de la banda de valencia de los *composites* de Cr_2O_3 con (a) grafito, (c) grafeno y (e) GO para energías de excitación correspondientes al borde C-K (línea blanca superpuesta a cada mapa). Comparación de las bandas de valencia para energías fuera de resonancia (283 eV) y en resonancia (285.5 eV) de los *composites* con (c) grafito, (d) grafeno y (f) GO.

Por otro lado, no podemos descartar la existencia de orden magnético intrínseco en estos compuestos de carbono. En el caso del grafito existe en la literatura evidencia experimental de orden ferromagnético asociado a la presencia de defectos estructurales, mientras que en el caso del GO suele atribuirse a grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos o carboxilos^{52,16-18}. Con objeto de explorar esta posibilidad, se midieron ciclos de histéresis de los compuestos de carbono utilizados en la síntesis de nuestros *composites*. Los resultados se muestran en la Figura 6.11. Teniendo en cuenta las concentraciones de Fe determinadas mediante ICP-OES (Tabla III y IV) y su magnetización de saturación a 5 K (221.7 emu/g)⁵³, la imanación

observada en grafito y GO no puede explicarse mediante la presencia de impurezas de este metal, mientras que en el caso del grafeno la concentración de Fe medida sí que sería compatible con la imanación observada.

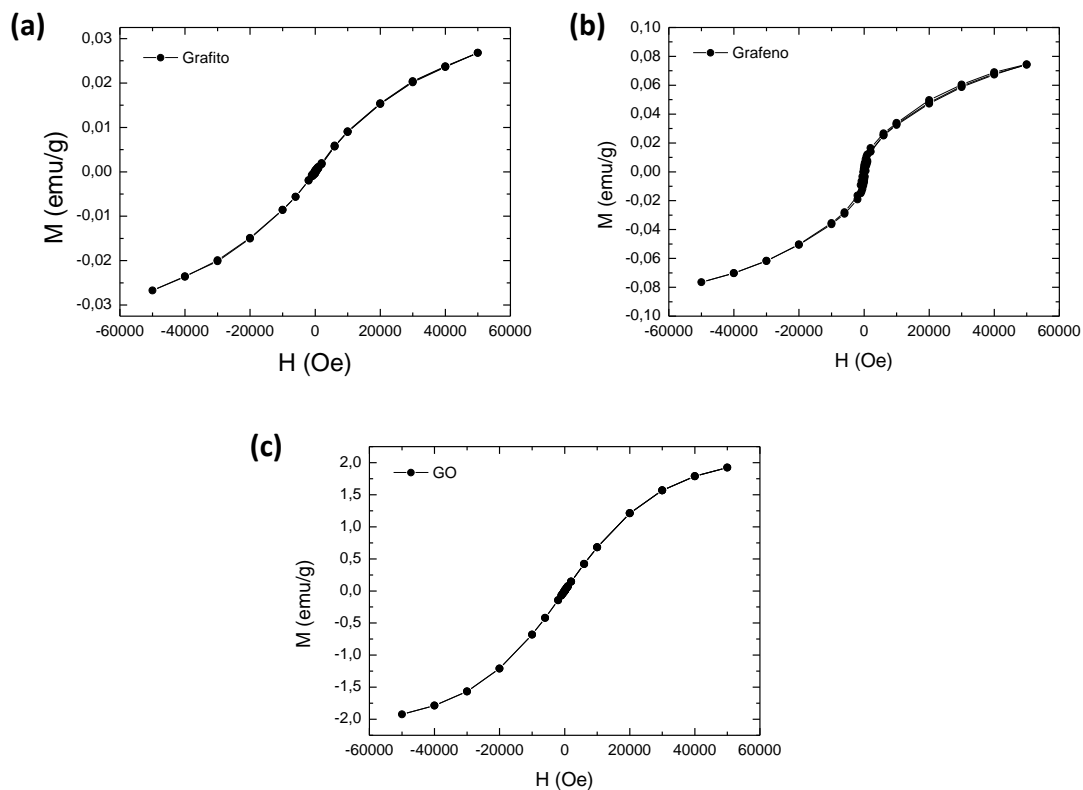


Figura 6.11. Ciclos de histéresis medidos a 5 K en muestras de (a) grafito, (b) grafeno y (c) GO utilizadas en la síntesis de los *composites* con nanopartículas de Cr_2O_3 . En el caso de las muestras de grafito y grafeno se ha restado la contribución diamagnética.

Así pues, mientras el papel del material AFM lo desempeñaría el núcleo de las nanopartículas de Cr_2O_3 , tanto los espines descompensados en su superficie como la forma alotrópica de carbono podrían contribuir al ordenamiento FM responsable de la aparición de *exchange bias* en los *composites* con grafito y GO.

6.3 Referencias.

1. Kodama, R. H. Magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359–372 (1999).
2. Skumryev, V. *et al.* Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature* **423**, 850–853 (2003).
3. Haider, T. An Overview of Theoretical Models of Exchange Bias Mechanism. *Int. J. Eng. Comput. Sci.* **6**, 4–9 (2017).
4. Shi, S., Wysocki, A. L. & Belashchenko, K. D. Magnetism of chromia from first-principles calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1–7 (2009).
5. Makhlof, S. A. Magnetic properties of Cr_2O_3 Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 1530–1532 (2004).
6. Tobia, D., Winkler, E. L., Zysler, R. D., Granada, M. & Troiani, H. E. Superparamagnetism in AFM Cr_2O_3 nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **495**, 520–523 (2010).
7. Balachandran, U., Siegel, R. W., Liao, Y. X. & Askew, T. R. Synthesis, sintering, and magnetic properties of nanophase Cr_2O_3 . *Nanostructured Mater.* **5**, 505–512 (1995).
8. Vollath, D., Szabó, D. V & Willis, J. O. Magnetic properties of nanocrystalline Cr_2O_3 synthesized in a microwave plasma. *Mater. Lett.* **29**, 271–279 (1996).
9. Renu Choudhary, Ralph Skmoski, A. K. Magnetism in Cr_2O_3 Thin Films: An ab Initio Study. *IEE Trans. Magn.* **51**, 2300703 (2015).
10. Baran, S., Hoser, A., Penc, B. & Szytłowska, A. Size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles. *Acta Phys. Pol. A* **129**, 35–39 (2016).
11. Mørup, S., Madsen, D. E., Frandsen, C., Bahl, C. R. H. & Hansen, M. F. Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, (2007).
12. Kiwi, M. Exchange Bias Theory: a Review. *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 584–595 (2001).
13. Nogués, J. & Schuller, I. K. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203–232 (1999).
14. Sanchez, J. A. D. T. Propiedades magnéticas tipo vidrio de espín en materiales aleados mecánicamente Spin-glass-like magnetic properties of mechanically alloyed materials. 197 (2001).
15. Hajra, P., Brahma, P., Dutta, S., Banerjee, S. & Chakravorty, D. Enhancement of magnetic anisotropy in mechanically attrited Cr_2O_3 nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1425–1430 (2012).
16. Tajima, K. *et al.* Functional group dependence of spin magnetism in graphene oxide. *Polyhedron* **136**, 155–158 (2017).
17. Wang, Y. F. *et al.* Visualizing chemical states and defects induced magnetism of graphene oxide by spatially-resolved-X-ray microscopy and spectroscopy. *Sci. Rep.* **5**, 1–12 (2015).
18. Diamantopoulou, A., Glenis, S., Zolnierkiwicz, G., Guskos, N. & Likodimos, V. Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide. *J. Appl. Phys.* **121**, (2017).
19. Gandhi, A. C. & Lin, J. G. Exchange bias in finite sized NiO nanoparticles with Ni clusters. *J. Magn. Magn. Mater.* **424**, 221–225 (2017).
20. Scholten, G., Usadel, K. D. & Nowak, U. Coercivity and exchange bias of ferromagnetic/antiferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1–7 (2005).
21. Ledue, D., Maitre, A., Barbe, F. & Lechevallier, L. Temperature dependence of the exchange bias properties of ferromagnetic/antiferromagnetic polycrystalline bilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* **372**, 134–140 (2014).
22. Muñoz, J. S. *et al.* Exchange bias in nanostructures. *Phys. Rep.* **422**, 65–117 (2005).
23. Fernández-García, M. P. *et al.* Co nanoparticles inserted into a porous carbon amorphous matrix: The role of cooling field and temperature on the exchange bias effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 927–932 (2011).
24. Del Bianco, L., Fiorani, D., Testa, A. M., Bonetti, E. & Signorini, L. Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 6–9 (2004).
25. Thakur, M., Patra, M., Majumdar, S. & Giri, S. Influence of cooling field on the magnetic properties of Ni/NiO nanostructure. *J. Alloys Compd.* **480**, 193–197 (2009).
26. Canet, F., Schuhl, A., Piécuch, M., Mangin, S. & Bellouard, C. Exchange bias phenomena in ferrimagnetic

- based bilayers. *J. Appl. Phys.* **89**, 6916–6918 (2002).
27. Niebieskikwiat, D. & Salamon, M. B. Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite. *Phys. Rev. B* **72**, 174422 (2005).
28. Binek, C. Training of the exchange-bias effect: A simple analytic approach. *Phys. Rev. B* **70**, 14421 (2004).
29. Binek, C., He, X. & Polisetty, S. Temperature dependence of the training effect in a Co/CoO exchange-bias layer. *Phys. Rev. B* **72**, 54408 (2005).
30. Punnoose, A., Magnone, H., Seehra, M. S. & Bonevich, J. Bulk to nanoscale magnetism and exchange bias in CuO nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 1–8 (2001).
31. Salabaş, E. L., Rumpelcker, A., Kleitz, F., Radu, F. & Schuth, F. Exchange anisotropy in nanocasted Co_3O_4 nanowires. *Nano Lett.* **6**, 2977–2981 (2006).
32. Lim, S.-H. *et al.* Exchange bias in thin-film $(\text{Co/Pt})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1955–1958 (2009).
33. Kota, Y. *et al.* Large perpendicular exchange bias and high blocking temperature in Al-doped Cr_2O_3 /Co thin film systems. *Appl. Phys. Express* **10**, 073003 (2017).
34. Shiratsuchi, Y., Kawahara, S., Noutomi, H. & Nakatani, R. Interface Magnetism of Au / Co / Cr_2O_3 (0001) Epitaxial Film With. *Exch. Organ. Behav. Teach. J.* **46**, 1618–1621 (2010).
35. Koshino, Y. & Narukawa, A. Determination of trace metal impurities in graphite powders by acid pressure decomposition and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst* **118**, 827–830 (1993).
36. George, D. W. On the release of metallic impurities from graphite at temperatures above 1750 ° C. *Carbon N. Y.* **3**, 43–52 (1965).
37. Riposan, I., Chisamera, M. & Stan, S. The Role of Compounds in Graphite Formation in Cast Iron - A Review. *Mater. Sci. Forum* **925**, 3–11 (2018).
38. Neupane, S., Hong, H., Giri, L., Karna, S. P. & Seifu, D. Enhanced Magnetic Properties of Graphene Coated with Fe_2O_3 Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 6690–6694 (2015).
39. Dereje Seifu, Lily Giri, Haiping Hong, Govind Mallick, Shashi P. Karna, and M. S. S. A. Enhanced Magnetic Properties of Carbon Nanotubes and Multilayer Graphene decorated with Co_3O_4 . *J. Magn. Magn. Mater.* **720**, 345–351 (2017).
40. Wang, J., Beeli, P., Ren, Y. & Zhao, G. M. Giant magnetic moment enhancement of nickel nanoparticles embedded in multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 2–5 (2010).
41. Yang, H. X. *et al.* Proximity Effects Induced in Graphene by Magnetic Insulators: First-Principles Calculations on Spin Filtering and Exchange-Splitting Gaps. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 46603 (2013).
42. Céspedes, O., Ferreira, M. S., Sanvito, S., Kociak, M. & Coey, J. M. D. Contact induced magnetism in carbon nanotubes. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, (2004).
43. Manna, P. K. & Yusuf, S. M. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity. *Phys. Rep.* **535**, 61–99 (2014).
44. Fischer, D. A., Wentzcovitch, R. M., Carr, R. G., Continenza, A. & Freeman, A. J. Graphitic interlayer states: A carbon K near-edge x-ray-absorption fine-structure study. *Phys. Rev. B* **44**, 1427–1429 (1991).
45. Jeong, H. K. *et al.* Unoccupied electronic states in graphite oxides. *Chem. Phys. Lett.* **460**, 499–502 (2008).
46. Zhou, J., Wang, J., Fang, H. & Sham, T. K. Structural variation and water adsorption of a SnO_2 coated carbon nanotube: A nanoscale chemical imaging study. *J. Mater. Chem.* **21**, 5944–5949 (2011).
47. Weser, M. *et al.* Induced magnetism of carbon atoms at the graphene/Ni(111) interface. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 5–7 (2010).
48. Zhang, H. *et al.* Probing the interfacial interaction in layered-carbon-stabilized iron oxide nanostructures: A soft X-ray spectroscopic study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 7863–7868 (2015).
49. Xiaomei Li, L. L. and V. E. H. Resonant photoemission determination of the valence electronic structure of Cr_2O_3 . *Solid State Commun.* **84**, 1103–1106 (1992).
50. Li, X. & Henrich, V. E. Observation of unusual surface defect behavior on single crystal Cr_2O_3 (1012) under ion bombardment. *Solid State Commun.* **98**, 711–715 (1996).
51. Cao, S. *et al.* Moving towards the magnetoelectric graphene transistor. *Appl. Phys. Lett.* **111**, (2017).

52. Červenka, J., Katsnelson, M. I. & Flipse, C. F. J. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects. *Nat. Phys.* **5**, 840 (2009).
53. Crangle, J., and Goodman, G.M. "The Magnetization of Pure Iron and Nickel." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **321**, 477–491 (1971).

- MICROESTRUCTURAS DE h-MoO₃: ESTABILIDAD Y DOPADO -

Capítulo 7

7.1 Introducción.

Los óxidos de molibdeno son óxidos semiconductores versátiles que presentan un amplio abanico de aplicaciones, incluyendo dispositivos electrónicos, catalizadores, sensores o dispositivos de almacenamiento de energía ¹⁻³. Estos se pueden presentar en la naturaleza con varias estequiometrias: desde MoO₃, que presenta un ancho intervalo de energías prohibidas (2.9 - 3.15) eV, pasando por fases reducidas MoO_{3-x} (2<x<3) con propiedades mejoradas de conductividad y conocidas como fases de Magnéli ⁴, hasta MoO₂, que muestra un comportamiento semimetálico ¹. La reducción del MoO₃ a estas fases intermedias se consigue mediante la introducción de vacantes de oxígeno en su estructura, lo cual resulta relativamente sencillo gracias a su alta anisotropía estructural, que dota a los cationes de Mo de una gran capacidad para modificar su estado de oxidación ¹.

En concreto, el trióxido de molibdeno, MoO₃, es un material polimorfo. La fase α -MoO₃, con estructura ortorrómbica, es la fase termodinámicamente estable. Además, también se puede presentar en dos fases monoclinicas (β - MoO₃ y MoO₃-II) o en su fase hexagonal (h-MoO₃), las cuales son todas metaestables ^{1,5-7}. Las estructuras cristalinas de estas fases están formadas por octaedros de MoO₆ unidos entre sí, pero difieren entre ellas por la manera en la que estos se encuentran dispuestos ¹. Los óxidos de Mo se han obtenido mediante distintas rutas de síntesis, siendo el α -MoO₃ el que se ha estudiado y caracterizado más ampliamente. La síntesis del α -MoO₃ se ha efectuado mediante métodos químicos, tales como métodos de precipitación ⁸ o hidrotermales ⁹, o métodos físicos, como métodos de sublimación ¹⁰ o electrodeposición ¹¹. Esto ha permitido obtenerlo en distintos tamaños, desde micro hasta nanométrico y distintas morfologías, lo que ha facilitado un estudio en profundidad de sus distintas propiedades y potenciales aplicaciones ¹.

En los últimos años, el h-MoO₃ ha despertado gran interés, ya que se ha comprobado que mejora algunas de las propiedades de la fase α -MoO₃, tales como la conductividad iónica o las propiedades fotocatalíticas y fotocromáticas^{7,12}. Esta fase, como su nombre indica, presenta una estructura hexagonal, la cual se caracteriza por la presencia de túneles a lo largo del eje *c* formados por octaedros de MoO₆ unidos entre sí por sus bordes. Se ha observado que para la formación de estos túneles la presencia de iones, normalmente de NH₄⁺ y OH⁻, o moléculas de agua en su interior, es imprescindible^{3,7}. A pesar de que esta fase es conocida desde más de cien años, aún existe cierta controversia en los parámetros críticos para su obtención, así como en su estructura química⁷.

Uno de los objetivos de este capítulo es el estudio detallado de la obtención del h-MoO₃. Por un lado, pretendemos discernir los parámetros críticos para su ruta de síntesis y por otro lado conocer su estabilidad - tanto química como térmica - hasta su eventual transformación en la fase α -MoO₃. El conocimiento de estos parámetros resulta esencial para el desarrollo de los materiales compuestos y sus futuras aplicaciones en los que se centra esta tesis.

Además, se ha buscado la posibilidad de dopar con tierras raras, en concreto europio, este material. El h-MoO₃ se ha dopado muy raramente, limitándose tal práctica al dopado con elementos que pudiesen ser susceptibles de mejorar sus propiedades fotocatalíticas, tales como plata y rutenio^{13,14}. En los últimos años, se ha consolidado el interés por el estudio del dopado de semiconductores con tierras raras de cara al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y fotónicos. En concreto, estas estructuras pueden integrarse como elementos de dispositivos CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), LEDs (*Light-Emitting Diode*) de estado sólido o como interconectores integrados en sistemas fotoeléctricos¹⁵⁻¹⁷. Además, estudios previos han demostrado que los materiales con *gaps* anchos son especialmente adecuados para la incorporación de tierras raras, ya que se ha observado que los efectos de bloqueo de la luminiscencia asociados a la temperatura son inversamente proporcionales a la anchura del intervalo de energías prohibidas¹⁸. No obstante, continúa aún siendo un reto el dopado efectivo y controlado de semiconductores con tierras raras capaces de modificar sus propiedades eléctricas y ópticas. Existen, fundamentalmente, tres vías para el dopado de nanoestructuras: dopado durante el crecimiento térmico de la nanoestructura, dopado por difusión térmica y dopado mediante implantación iónica después del crecimiento. Los procesos de dopado mediante procesos térmicos pueden producir cambios morfológicos y estructurales, así como dopados no uniformes¹⁹. Estas técnicas presentan, además, poco control sobre la concentración y distribución del dopante. Por el contrario, la implantación iónica permite controlar la concentración del dopante tanto lateralmente como en profundidad²⁰. Asimismo, permite dopar por encima de cualquier límite de solubilidad. La implantación iónica precisa, sin embargo, de posteriores tratamientos

térmicos debido al daño estructural que produce y a la necesidad de activar ópticamente los iones implantados ²¹.

En este capítulo se ha estudiado la posibilidad de conseguir un dopado efectivo con Eu de microestructuras de h-MoO₃ mediante implantación iónica y su posterior activación óptica mediante diferentes tratamientos térmicos o irradiación láser.

7.2 Estabilidad durante el proceso de síntesis.

La obtención de la fase hexagonal pura tras la síntesis (véase Capítulo 2.1.2.3), no es un proceso trivial. Existen dos factores cruciales que asegurarán su formación y la ausencia de fases secundarias: la concentración relativa entre los precursores iniciales (MoO₄²⁻:H⁺) ²² y la temperatura de síntesis ^{2,3,22}. Estudiamos, a continuación, los efectos de la variación de ambos parámetros.

7.2.1 Ratios molares óptimas.

En la síntesis del h-MoO₃ partimos de una disolución inicial de heptamolibdato de amonio ([NH₄]₆Mo₇O₂₄·4H₂O), de modo que tenemos una disolución con aniones MoO₄²⁻. A esta le añadiremos ácido nítrico (HNO₃), el cual actúa como agente precipitante y aporta, además, los cationes H⁺. Teniendo esto presente, es importante conocer el papel que juega la ratio MoO₄²⁻:H⁺ durante el proceso de precipitación.

En estudios previos, se ha observado como la variación de las ratios de estos iones puede dar lugar o bien a la precipitación de la fase hexagonal, o bien a una fase hidratada de trióxido de molibdeno conocida como ácido molíbdico (H₂MoO₄ ó MoO₃·nH₂O) ²². Resulta pues esencial conocer las características de cada compuesto y evitar así la posible aparición de impurezas de ácido molíbdico durante nuestro proceso de síntesis. Con este objetivo se realizaron dos precipitaciones, una manteniendo una ratio 1:2 entre MoO₄²⁻:H⁺ (ratio mínima para conseguir la precipitación) ³ y otra con una ratio 1:10, las cuales denominaremos MoO₄²⁻ ~ H⁺ y MoO₄²⁻ << H⁺, respectivamente. Las dos precipitaciones se realizaron en las mismas condiciones de temperatura (45 °C), tiempo de agitación (12 h), filtrado y secado (45 °C durante 1h).

En el primer caso, se observa como al añadir el ácido nítrico aparece un precipitado de color blanco, el cual se mantiene en agitación sin re-disolverse. En el segundo caso, en cambio, este primer precipitado rápidamente vuelve a disolverse y hasta pasada una hora no se obtiene un nuevo precipitado, en esta ocasión de color amarillento. Una vez, filtrados, lavados y secados dichos precipitados, observamos que el primero tiene un color blanco, mientras que el segundo presenta un tono amarillento, el cual rápidamente adquiere un tono azulado al exponerlo a la luz solar.

Para identificar las fases formadas, en primer lugar se realizaron difractogramas de rayos X de estos precipitados. En la Figura 7.1 se puede observar como en el caso de una ratio $\text{MoO}_4^{2-} \sim \text{H}^+$, obtenemos un difractograma con picos estrechos y bien definidos, indicando la alta cristalinidad del material. Este difractograma se puede indexar de acuerdo con la fase hexagonal del trióxido de molibdeno (JCPDS 1-078-1027), con parámetros de red $a = 10.568 \text{ \AA}$, $c = 3.726 \text{ \AA}$ y grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$. En el caso dónde la ratio cumple la relación $\text{MoO}_4^{2-} \ll \text{H}^+$, obtenemos un material poco cristalino, con máximos de difracción anchos y posiciones mal definidas, difícil de indexar, por tanto. No obstante, de acuerdo con la literatura este material podría corresponder a una mezcla de fases intermedias de $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido molíbdico) con distintos grados de hidratación²²⁻²⁴.

El estudio de su morfología mediante SEM también reveló grandes diferencias entre ambas muestras. Mientras que en el caso del ácido molíbdico ($\text{MoO}_4^{2-} \ll \text{H}^+$) se observaron aglomerados con tendencia a crear estructuras laminares, como puede verse en la Figura 7.2. (a) y (b), el h-MoO₃ ($\text{MoO}_4^{2-} \sim \text{H}^+$) se presenta en forma de *micro-rods* hexagonales con caras bien definidas, anchuras comprendidas entre 1-5 μm y longitudes inferiores a 6 μm (Figura 7.2. (c) y (d)).

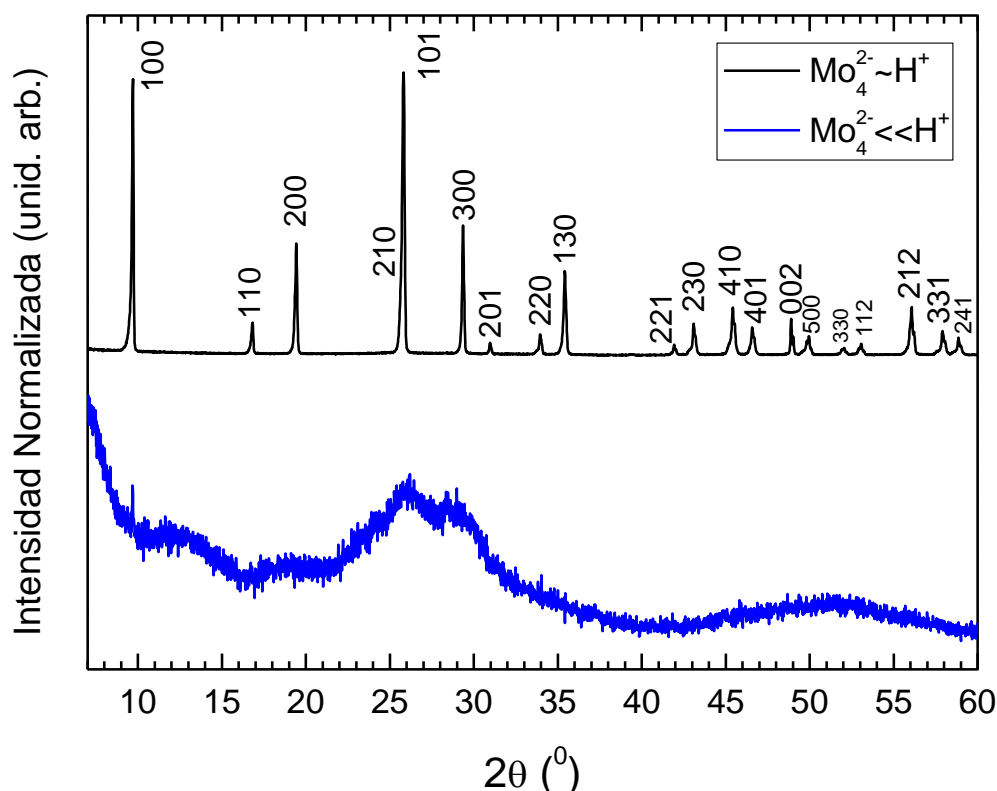


Figura 7.1. XRD de las muestras preparadas bajo diferentes ratios $\text{MoO}_4^{2-}:\text{H}^+$. En la parte superior de la imagen se muestra el difractograma correspondiente a la ratio 1:2, el cual se puede indexar a la fase h-MoO₃. En la parte inferior se muestra el correspondiente a la ratio 1:10, que puede atribuirse a una mezcla de fases $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con un grado variable de hidratación.

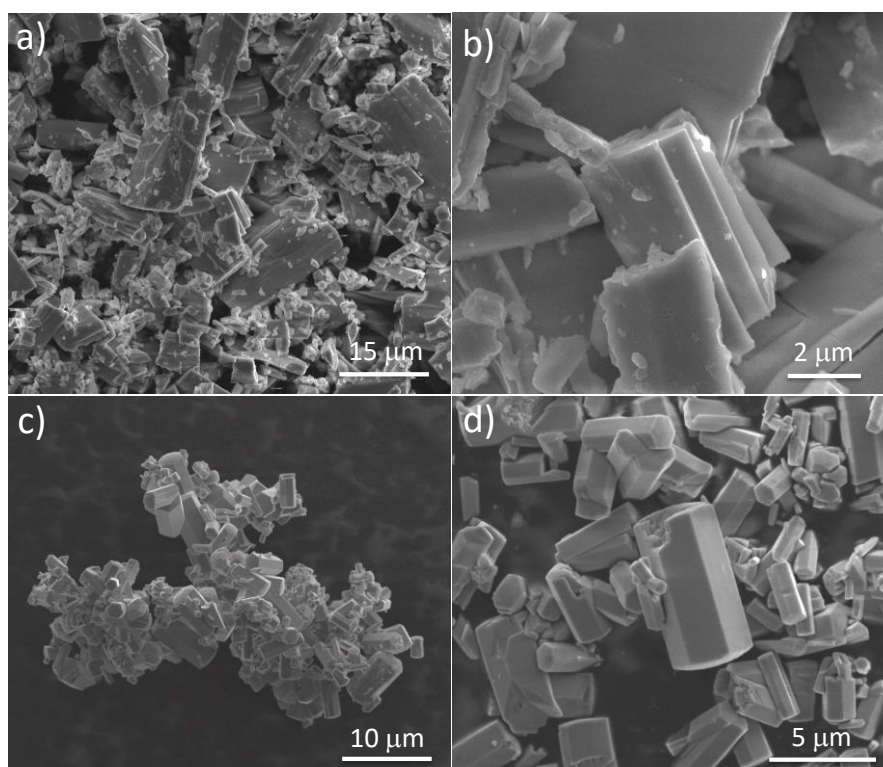


Figura 7.2. Imágenes SEM de las muestras preparadas bajo diferentes ratios $\text{MoO}_4^{2-}:\text{H}^+$: (a) y (b) 1:10 y (c) y (d) 1:2.

Para estudiar en detalle su micro-estructura, se realizaron medidas de espectroscopia Raman con un microscopio confocal. Los espectros de las dos muestras se presentan en la Figura 7.3. En el correspondiente a la ratio que cumple la relación $\text{MoO}_4^{2-} \sim \text{H}^+$, se observan picos centrados en 116, 133, 162, 173, 219, 248, 314, 396, 413, 492, 689, 889, 900, 914, y 974 cm^{-1} , todos ellos característicos del h-MoO₃^{7,25}, corroborando los resultados obtenidos mediante XRD. La teoría de grupos predice que este material, de acuerdo con su estructura cristalina, presenta 32 modos activos en Raman: $8 A_g + 8 {}^2E_g + 4 {}^1E_{1g} + 8 {}^1E_{2g} + 4 {}^2E_{1g}$. Sin embargo, hasta donde conocemos no se ha realizado un cálculo detallado de las frecuencias de vibración correspondientes a cada modo, por lo que la asignación de cada pico es aún un tema abierto. En su lugar, los picos Raman del h-MoO₃ se han descrito en términos del espectro Raman de la fase alfa (α -MoO₃), mucho mejor conocido. Ambos óxidos comparten las mismas unidades estructurales (octaedros de MoO₆), pero conectados entre sí de distinta manera¹. De este modo, los picos observados entre 800-1000 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones que dan lugar a elongaciones (*stretching*) de los enlaces Mo=O, la banda situada en 689 cm^{-1} corresponde a otra vibración relacionada con la elongación de los enlaces O-Mo-O, las situadas entre 500 y 230 cm^{-1} se atribuyen a modos de flexión de enlaces O-Mo-O o modos de cabeceo (*wagging*) de O=Mo=O, mientras los picos situados por debajo de 220 cm^{-1} están relacionados con modos de rotación/traslación de las cadenas [MoO₄]^{7,25,26}. En el segundo caso, cuando la ratio cumple la relación $\text{MoO}_4^{2-} \ll \text{H}^+$, aparecen

bandas más anchas y centradas en 95, 123, 227, 368, 799, 842, 880, 958 y 984 cm⁻¹, las cuales se pueden atribuir a distintas fases de ácidos molíbdicos con diferentes grados de hidratación MoO₃·nH₂O [1<n<3]^{27,28}, lo que también concuerda con los resultados obtenidos mediante XRD.

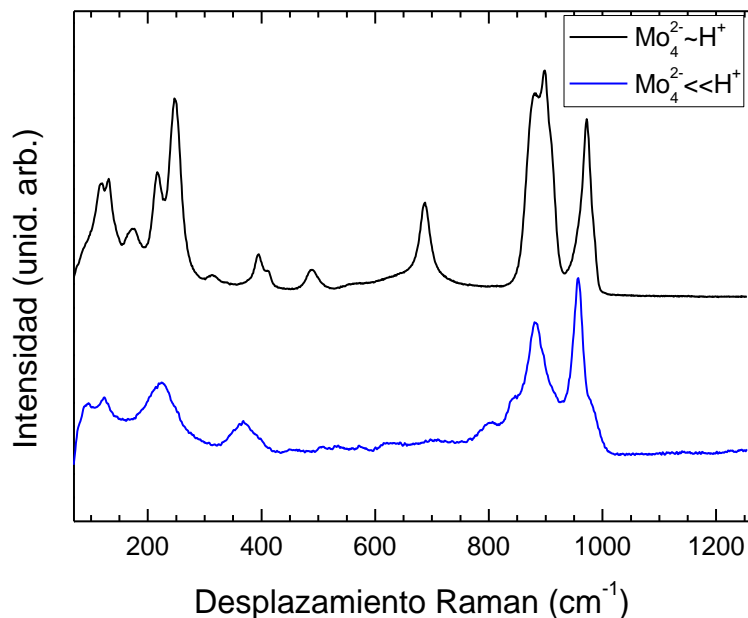


Figura 7.3. Espectros Raman de las muestras preparadas bajo diferentes ratios MoO₄²⁻:H⁺, 1:2 (negro) el cual se puede indexar de acuerdo con h-MoO₃, y 1:10, correspondiente a una mezcla de fases de MoO₃·nH₂O (azul).

Para poder estudiar en profundidad los grupos NH⁴⁺ y OH⁻, indispensables para la formación de la fase hexagonal, se realizaron medidas de FTIR. Se puede observar, en el Figura 7.4, que ambas muestras presentan un espectro muy similar en el rango de frecuencias donde aparecen las bandas asociadas a los enlaces OH (4000-1550 cm⁻¹). Sin embargo, cuando estudiamos el pico relacionado con la vibración de los NH⁴⁺ (1550-1300 cm⁻¹) encontramos una importante diferencia. En el caso de la muestra con ratio MoO₄²⁻ << H⁺ e indexada como ácido molíbdico, observamos un único pico centrado en 1400 cm⁻¹. Este pico está relacionado con grupos amonio que se encuentran enlazados dentro del material o compensando la carga en el mismo. Tal pico lo encontramos cuando tenemos materiales con una densidad de carga variable y muy baja. En este caso, podemos atribuirlo a grupos NH⁴⁺ que han quedado como residuo de la síntesis en forma de NH₄NO₃ o que se encuentran en un entorno cristalino variable sin llegar a formar parte de la estructura cristalina del material. Por el contrario, en el caso de la fase hexagonal del óxido de molibdeno (MoO₄²⁻ ~ H⁺), observamos la aparición de un pico centrado en 1440 cm⁻¹, el cual indica la presencia de cationes NH⁴⁺ dentro de la estructura cristalina de la muestra. En este caso, como se ha descrito anteriormente, se encuentran en el interior de los canales formados por los octaedros de MoO₆ a lo largo del eje c³. Su presencia da lugar a una alta densidad

de carga en el material, lo que provoca que estos se mantengan en el interior de la estructura cristalina en un entorno estable^{29,30}. Así pues, no solamente es necesaria la presencia de NH⁴⁺ para obtener la fase hexagonal del MoO₃, sino que tales grupos deben quedar intercalados dentro de la estructura cristalina de la muestra.

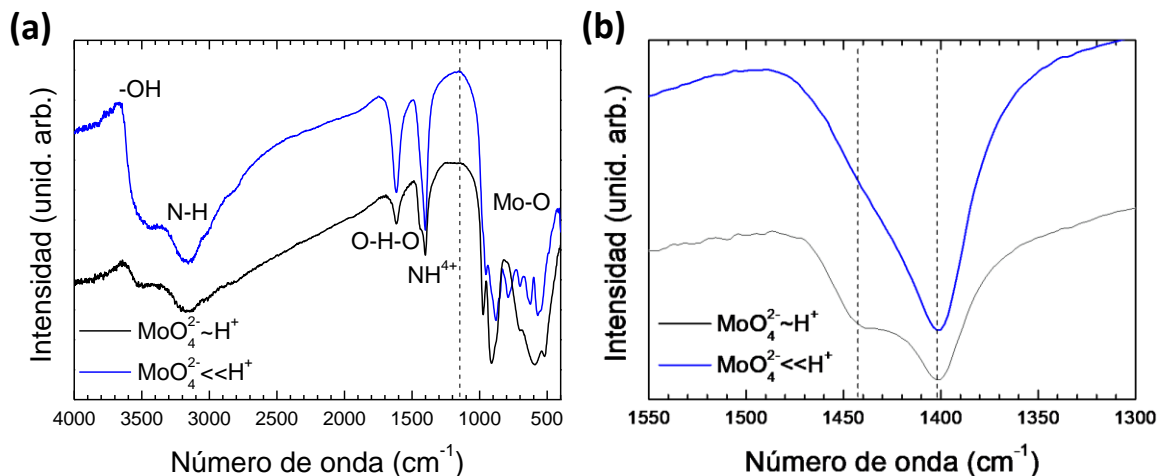


Figura 7.4. Espectros FTIR de las muestras preparadas bajo diferentes ratios MoO₄²⁻:H⁺, 1:2 (negro) y 1:10 (azul) en el rango espectral 4000-400 cm⁻¹ (a) y 1500-1300 cm⁻¹ (b).

Con estas medidas, podemos afirmar que la concentración de iones H⁺ juega un papel muy importante en la formación de la estructura cristalina del h-MoO₃. Poca cantidad de estos iones en el proceso de precipitación será beneficiosa para la obtención de h-MoO₃, mientras que un aumento de la misma supondrá la obtención de MoO₃•nH₂O en su lugar.

7.2.2 Temperatura de síntesis.

En la sección anterior queda claro que, en la ruta de síntesis elegida, los iones NH₄⁺ contenidos en el interior de los canales son indispensables para conseguir la estabilidad de la fase hexagonal. Por lo que la síntesis se ha realizado a distintas temperaturas de secado, comprendidas entre 45 y 350 °C. De este modo puede investigarse la estabilidad de esta fase en función de la temperatura y su eventual transformación en otras fases.

Con objeto de identificar las fases formadas para cada temperatura de síntesis, se realizaron medidas de XRD. En la Figura 7.5 se muestran difractogramas correspondientes a diferentes temperaturas. Puede observarse que hasta 300 °C todos los picos se pueden indexar de acuerdo con la fase hexagonal del MoO₃ (JCPDS 1-078-1027). Además, se puede observar como a 120 °C aparece una orientación (100) preferente en el difractograma, la cual se observa también a las otras temperaturas. A partir de 350 °C, observamos que el material queda completamente transformado en una nueva fase, la cual se puede indexar de acuerdo con la fase alfa del trióxido de

molibdeno (JCPDS 005-0508), con grupo espacial P_{6nm} y parámetros de red $a = 3.96 \text{ \AA}$, $b = 13.85 \text{ \AA}$ y $c = 3.69 \text{ \AA}$. Esta transformación se ha descrito anteriormente en la literatura y se asocia, generalmente, a la pérdida de los iones amonio y las moléculas de agua contenida en los canales de la fase hexagonal^{3,12}.

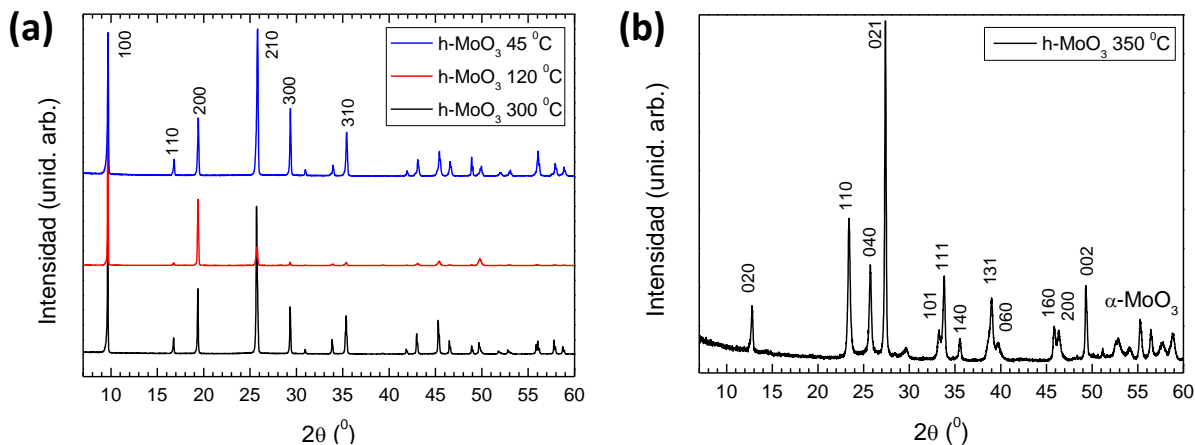


Figura 7.5. XRD de las muestras obtenidas para distintas temperaturas (a) 45-300 °C correspondientes a la fase h-MoO₃. (b) 350 °C, correspondiente a la fase α-MoO₃.

El estudio llevado a cabo mediante SEM evidencia cambios significativos en la morfología de las muestras en función de la temperatura de tratamiento. Tal y como muestra la Figura 7.6. (a). A 45° se obtienen micro-varillas (*micro-rods*) hexagonales con tamaños de $\sim 1 \times 5 \mu\text{m}$. Al aumentar la temperatura de tratamiento a 120 °C (Figura 7.6. (b)), observamos como los *rods* tienden a agruparse para formar estructuras con aspecto de *fullereno*, estructuras que a través de un proceso de coalescencia dan lugar a *rods* de mayor tamaño. Este tipo de crecimiento es acorde con el modelo de Oswald y se ha observado en otros trabajos^{31,32}. La superficie exterior de esta estructura en forma de *fullereno* está formada por las caras superiores de los *rods* hexagonales, correspondientes a los planos (100). Esto explica la aparición de una dirección de crecimiento preferente en los correspondientes difractogramas de rayos X. Si aumentamos la temperatura a 300 °C (Figura 7.6. (c)), lo que encontramos esta vez vuelven a ser los *rods* hexagonales independientes, no agrupados. En comparación con los *micro-rods* obtenidos a 45 °C, estos no han aumentado su anchura pero sí su longitud, que alcanza hasta 20 μm . Finalmente, cuando alcanzamos los 350 °C (Figura 7.6. (d)), temperatura a la que se produce la transformación de fase, podemos observar como los *rods* dejan de estar bien facetados, apareciendo aglomerados de estructuras laminares, características del α-MoO₃^{9,33,34}.

El estudio estructural se completó mediante espectroscopia Raman. Los resultados se muestran en la Figura 7.7. (a) y corroboran lo observado en XRD, puesto que todos los picos que aparecen hasta 300 °C corresponden a la fase hexagonal^{7,25}, mientras que a 350 °C encontramos nuevos picos centrados en 89, 100, 119, 131, 160, 200, 219, 246,

293, 340, 379, 474, 666, 474, 821, 997 cm⁻¹, todos ellos característicos de la fase α -MoO₃¹. Aunque no encontremos transformación por debajo de 350 °C, sí que podemos observar un pequeño desplazamiento hacia menores números de onda de los picos situados entre 860-920 cm⁻¹ según aumentamos la temperatura (como puede verse en detalle en la Figura 7.7. (b)). Esto se debe a que, tal y como predijeron *Moura et al.*³⁴, estos picos son sensibles al desplazamiento de los bordes de los octaedros que forman los túneles de la estructura hexagonal. Según aumentamos la temperatura, los grupos contenidos en el interior de los canales, en particular los NH⁴⁺, se van eliminando, lo que induce una progresiva disminución de la densidad de carga en el interior de los mismos y su consiguiente estrechamiento.

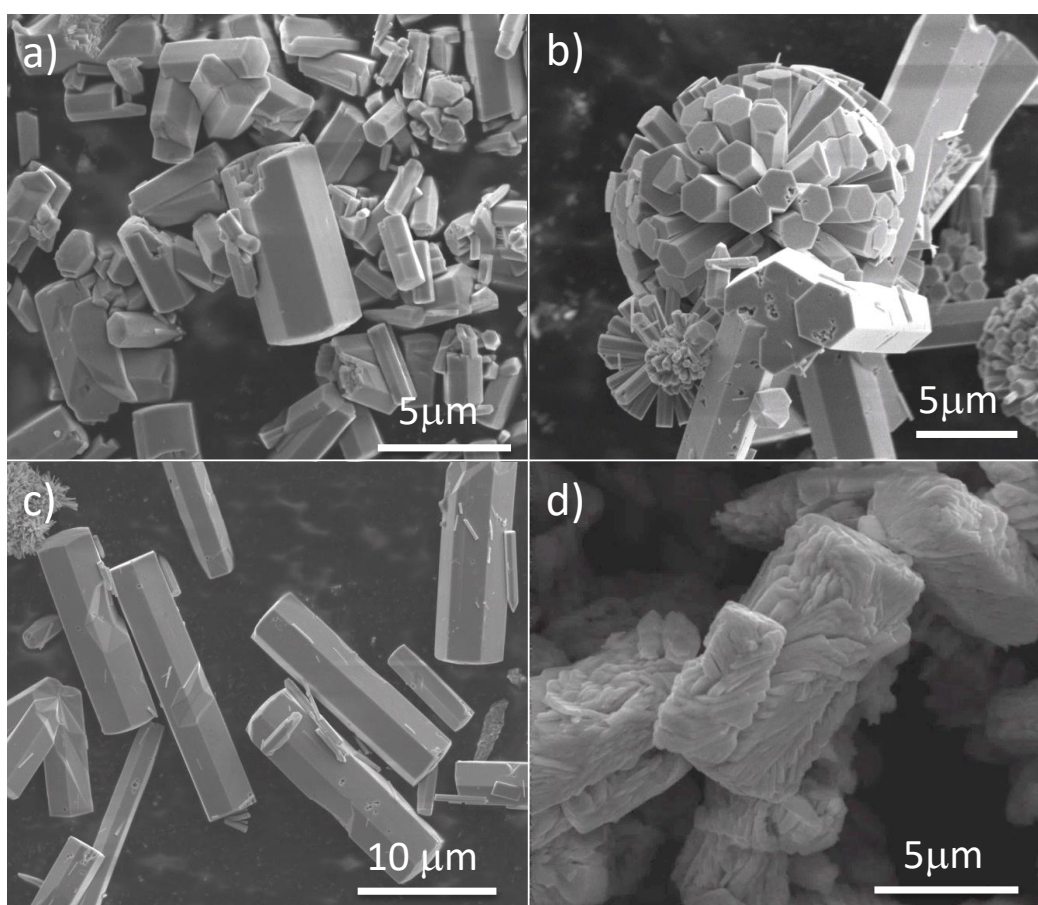


Figura 7.6. Imágenes SEM de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas. (a) 45 °C, (b) 120 °C, (c) 300 °C y (d) 350 °C.

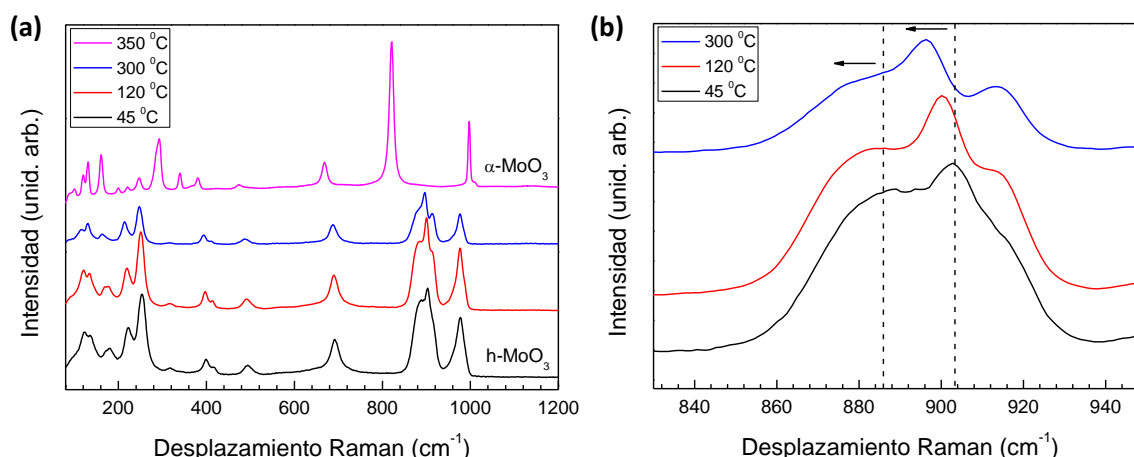


Figura 7.7. Espectro Raman de las muestras obtenidas para distintas temperaturas entre 45 y 350 °C. (a) Espectro completo. (b) Detalle de los anteriores en el rango comprendido entre 830 y 950 cm⁻¹.

Para poder estudiar en profundidad qué sucede con los grupos NH⁴⁺, así como con las moléculas de agua y los grupos OH⁻ durante el aumento de la temperatura de síntesis, realizamos medidas de FTIR. En la Figura 7.8, se puede apreciar con claridad como a 45 °C tenemos una fuerte contribución de los grupos NH⁴⁺, observándose los dos picos correspondientes a ~1400 cm⁻¹ (amonios no pertenecientes a la estructura cristalina) y ~1440 cm⁻¹ (amonios intersticiales en la estructura cristalina) ²⁹, además de las contribuciones debidas a H₂O e iones OH⁻ en las regiones situadas a frecuencias mayores de 1500 cm⁻¹ ^{7,12,34}. Cuando aumentamos la temperatura hasta 300 °C, observamos como todos los picos asociados a estos grupos disminuyen sensiblemente su intensidad, lo que se encuentra de acuerdo con los desplazamientos observados en Raman debidos a la liberación de los iones amonio y de las moléculas de H₂O coordinadas en el interior de la estructura. Finalmente, a 350 °C observamos que ya no hay presencia de ninguno de estos grupos, lo que provoca la transformación de fase de la estructura hexagonal a una estructura ortorrómbica, α-MoO₃, de acuerdo con lo observado mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas en nuestro estudio.

Nuevamente queda demostrada la importancia de los iones NH⁴⁺ para estabilizar la estructura hexagonal, así como la importancia de la temperatura de síntesis. Si pretendemos obtener h-MoO₃ esta no podrá sobrepasar los 300 °C.

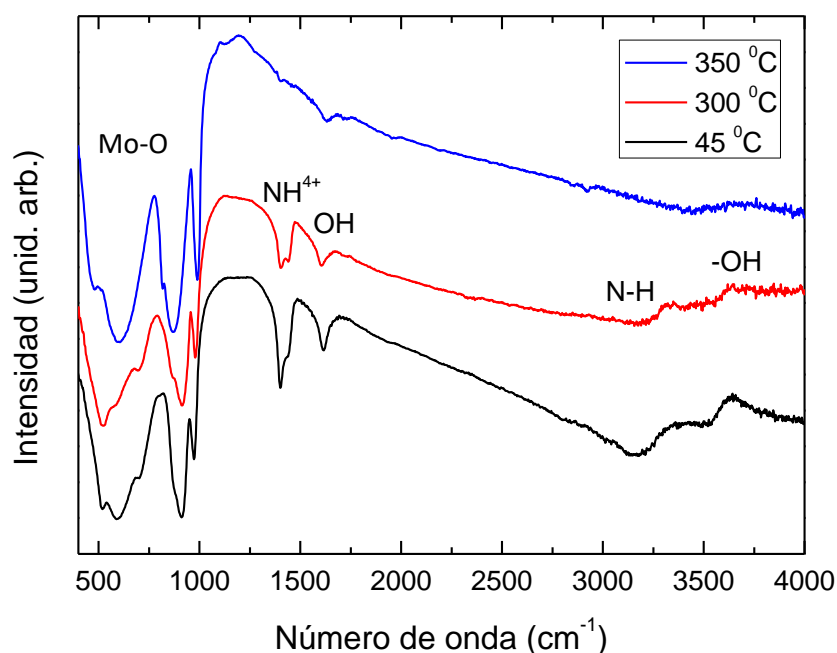


Figura 7.8. FTIR de las muestras obtenidas a distintas temperaturas. En los espectros se indican los grupos que dan lugar a los diferentes picos.

Finalmente, otra manera de monitorizar la transformación ya observada es mediante fotoluminiscencia (PL). En la Figura 7.9 se muestra la evolución del espectro de PL, excitado con un laser UV a 325 nm, en función de la temperatura de síntesis. En el caso del h-MoO₃ obtenido a 45 °C podemos observar dos bandas principales, una débil emisión situada en 2.89 eV y una banda compleja centrada en 1.90 eV. Estas emisiones están de acuerdo con las observadas previamente en el h-MoO₃^{33,35} y están relacionadas con transiciones cercanas al borde de banda y transiciones radiativas relacionadas con oxígenos adsorbidos en la superficie del material, respectivamente. Se puede observar como conforme aumentamos la temperatura de síntesis, la intensidad relativa de la banda centrada en ~1.90 eV aumenta y la emisión se desplaza hacia mayores energías, en concreto hasta 2.38 eV. Esta emisión es característica de la fase α -MoO₃ y está relacionada con transiciones radiativas debidas a la presencia de vacantes de oxígeno^{36,37}. Se puede observar como a 350 °C la emisión dominante es la centrada en 2.38 eV, mientras que la emisión centrada en 2.10 eV desaparece prácticamente por completo, confirmando nuevamente la transformación de fase para esta temperatura. Cabe destacar que la emisión obtenida a 300 °C presenta oscilaciones en el rango de energía comprendido entre 1.8-2.3 eV, lo que puede atribuirse a un efecto de cavidad resonante acorde con la bien definida morfología prismática hexagonal de las muestras.

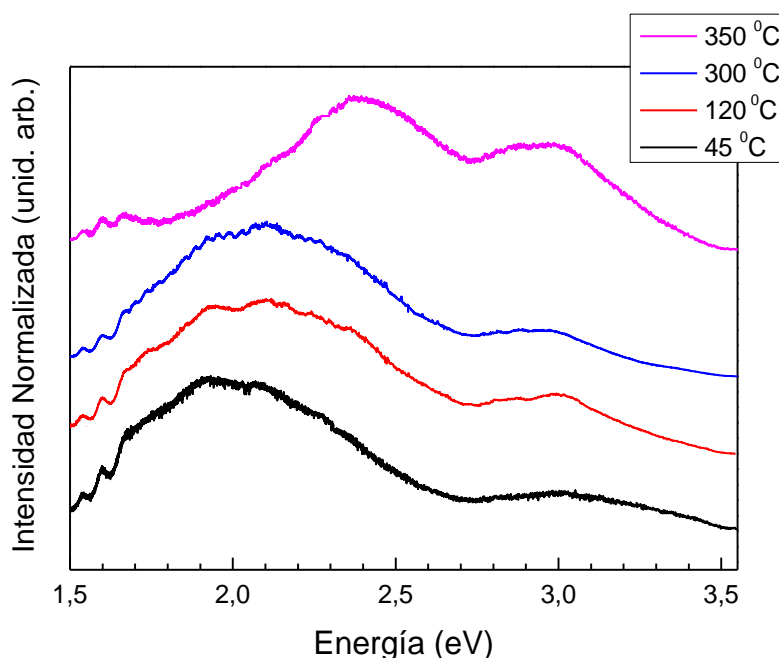


Figura 7.9. Espectros de PL de las muestras obtenidas a distintas temperaturas.

7.3 Transformación térmica.

Con el fin de poder monitorizar *in-situ* la transformación de fase $\text{h-MoO}_3 \rightarrow \alpha\text{-MoO}_3$ y detectar la posible aparición de fases intermedias, se han empleado distintas técnicas de caracterización.

Partiendo de la muestra obtenida a 45 °C, se ha comenzado realizando un estudio termogravimétrico (TG) para observar las temperaturas críticas a las que se producen cambios en la muestra. En la Figura 7.10 se muestra la TG correspondiente al material sintetizado a 45 °C. Esta se realizó desde temperatura ambiente con una rampa de subida de 5 °C/min hasta alcanzar los 600 °C. Se pueden observar la presencia de tres mesetas principales situadas a 111 °C, 280 °C y a 360 °C. La primera pérdida de masa, situada a 111 °C, corresponde a una pérdida inicial de moléculas de agua absorbidas en la superficie de los *micro-rods* de h-MoO₃. La segunda meseta, poco pronunciada, se debe a la pérdida gradual de las especies contenidas en el interior de los canales formados por los octaedros de MoO₆ a lo largo del eje *c* (NH⁴⁺, OH⁻ y H₂O). Finalmente, encontramos una caída pronunciada a 350 °C, la cual indica la desaparición total de todas estas especies y con ello la transformación de h-MoO₃ a $\alpha\text{-MoO}_3$ ^{7,22}. Por encima de esta temperatura, se observa que ya no aparecen más cambios en la curva TG, revelando la estabilidad termodinámica de la fase alfa. Cabe destacar que esta transformación de fase no supone una pérdida de peso superior al 10% de la masa inicial, lo cual se encuentra de acuerdo con lo previamente observado y calculado para la eliminación de iones amonio y moléculas de agua^{7,22}.

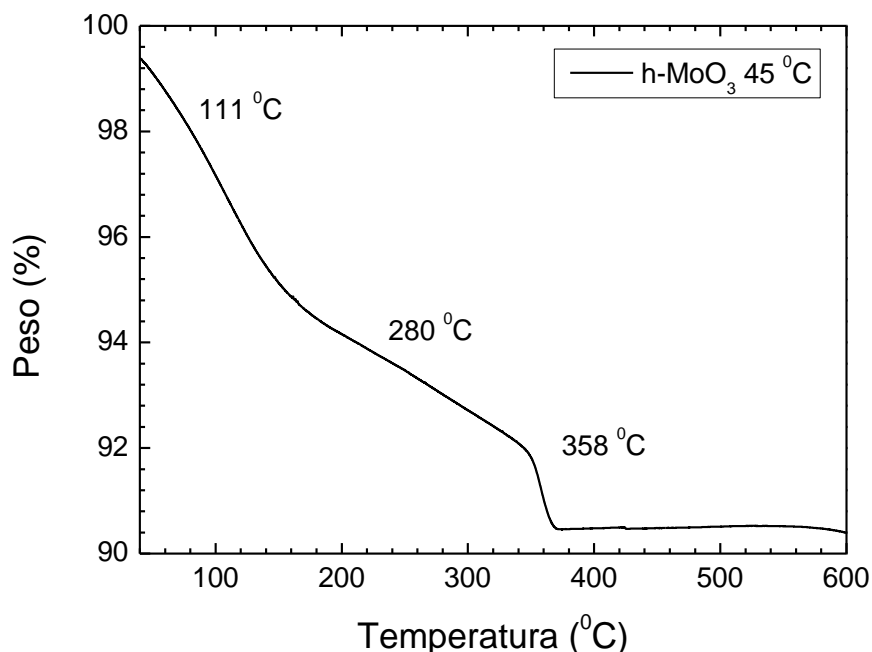


Figura 7.10. TG correspondiente a la muestra de h-MoO₃ sintetizada a 45 °C.

Teniendo en cuenta estas temperaturas, se realizaron termodifractogramas de rayos X *in-situ* con radiación sincrotrón para poder discernir la aparición de posibles fases secundarias. Para ello, se introdujo la muestra en un capilar de sílice y se realizó la medida con una energía de 18 KeV ($\lambda = 0.689 \text{ \AA}$) y un paso de $0.019^\circ/\text{segundo}$; se mantuvo la misma rampa de temperatura que en el caso de la TG ($5^\circ/\text{min}$) y se dejó una hora de estabilización en cada temperatura de medida. Dado que a la temperatura donde empieza a producirse la transformación de fase se encuentra en torno a 360°C , las medidas se realizaron en torno a estas temperaturas, ya que las pérdidas de masa a temperaturas inferiores están asociadas a pérdidas de H₂O y/o grupos amonio.

En la Figura 7.11 se puede observar el termodifractograma correspondiente a la muestra de h-MoO₃ sintetizada a 45°C . Inicialmente partimos de la muestra a temperatura ambiente, donde todos los máximos de difracción se pueden indexar de acuerdo a la fase de h-MoO₃ (JCPDS 1-078-1027). Conforme aumentamos la temperatura hasta alcanzar los 330°C , junto con los máximos de difracción correspondientes a la fase hexagonal empiezan a aparecer máximos de difracción correspondientes a la fase α -MoO₃ (JCPDS 005-0508). Además, puede encontrarse una pequeña contribución a $\sim 25.5^\circ$, compatible con la presencia de Mo₄O₁₁ (JCPDS 089-0687). La aparición de esta fase durante la transformación de h-MoO₃ a α -MoO₃, ha sido reportada por Lunk et al.⁷ al realizar el tratamiento térmico en atmósfera de argón, atribuyéndose a la liberación de los iones amonio, que actuarían como agente reductor. En nuestro caso, un efecto semejante podría tener lugar al liberarse los iones amonio y quedar estos atrapados en el interior del capilar cerrado que contiene la muestra. Según aumentamos la temperatura, observamos como la intensidad de los

máximos de difracción correspondientes a la fase alfa van aumentando respecto a la de los de la fase hexagonal y el Mo₄O₁₁, hasta ser los únicos que se pueden observar cuando alcanzamos los 500 °C.

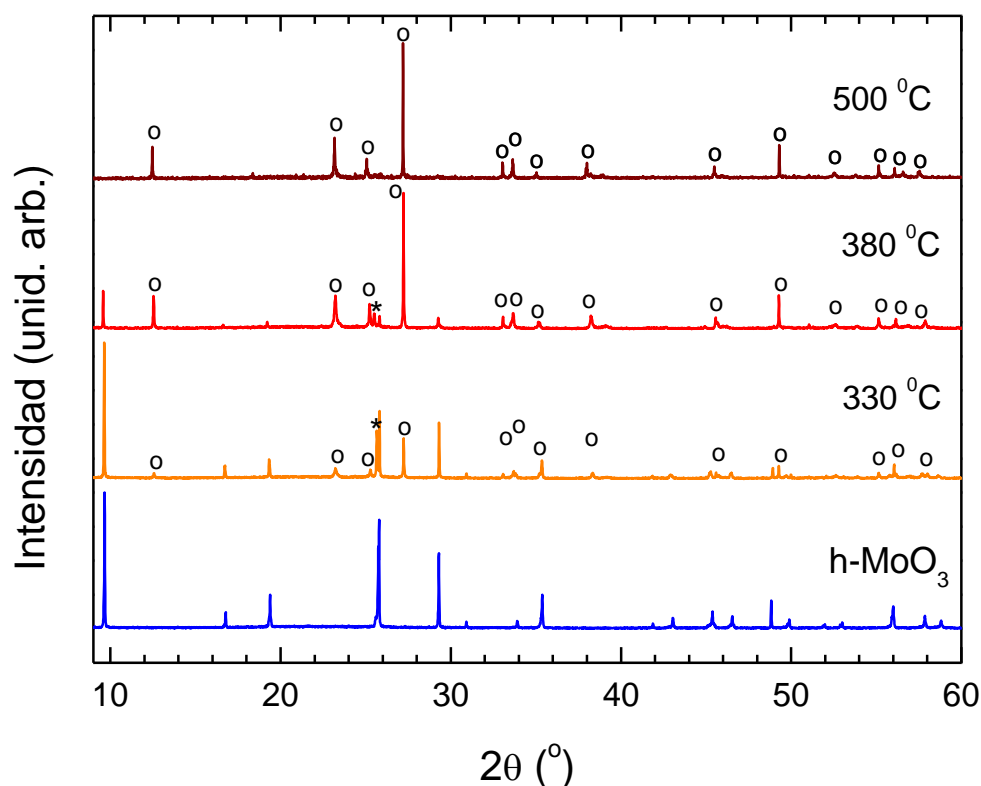


Figura 7.11. Termodifractograma de la muestra h-MoO₃ sintetizada a 45°C. Los picos señalados con ° corresponden a la fase de α-MoO₃ y los señalados con * son los correspondientes a la fase Mo₄O₁₁.

Otro aspecto fundamental fue el estudio de la evolución del entorno cristalino local de los átomos de la fase hexagonal durante su transformación en la fase alfa. Para ello se realizaron medidas de XAS con radiación sincrotrón en función de la temperatura. Cabe destacar la importancia y novedad de este tipo de estudio. Hasta donde sabemos, tan sólo se ha reportado un estudio sobre la evolución de esta fase en función de la temperatura sometido a distintas atmósferas reductoras³⁸.

En primer lugar, se realizó una comparación del XANES del h-MoO₃ en función de la temperatura a lo largo del borde K del molibdeno, con una muestra pura de α-MoO₃. En la Figura 7.12 se puede observar la clara similitud entre todos los espectros obtenidos. Esto se debe a que la estructura local alrededor del molibdeno para la fase hexagonal y alfa es muy parecida, cómo puede verse en la representación de su estructura cristalina en el Capítulo 1.3 y comparando los datos tabulados para sus respectivas distancias de enlace atómica³⁹ (Tabla I). Sin embargo, podemos obtener información valiosa sobre ellos. En primer lugar, se pueden observar dos hombros en todos los espectros situados en ~20.03 y 20.04 KeV, señalados respectivamente como A y B en la Figura 7.12. (a). Si comparamos la muestra de h-MoO₃ a temperatura

ambiente y nuestra referencia de α -MoO₃, se aprecia una clara diferencia entre las intensidades relativas de ambos. En el caso de la muestra de h-MoO₃ encontramos que el pico A presenta una intensidad relativa notablemente menor que la del pico B, mientras que en el caso de la muestra de α -MoO₃ tales picos presentan intensidades comparables. Si ahora observamos la evolución de la intensidad relativa entre ambos (Figura 7.12. (b)) en función de la temperatura, vemos como según aumentamos esta la intensidad relativa va acercándose a la característica de la muestra alfa de referencia. Se puede observar como inicialmente los valores de la ratio B/A tienden a caer más rápido hasta pasado los 300 °C, momento en el cual comienzan a estabilizarse. Este hecho puede ser indicativo de la transformación de fase previamente observada mediante XRD. Por otro lado, se puede observar como la posición del pre-pico situado en 20.01 KeV permanece constante durante toda la transformación con la temperatura. Esta posición es análoga a la observada en la muestra α -MoO₃, lo cual indica que el estado de oxidación permanece constante durante la transformación y corresponde al 6+⁴⁰.

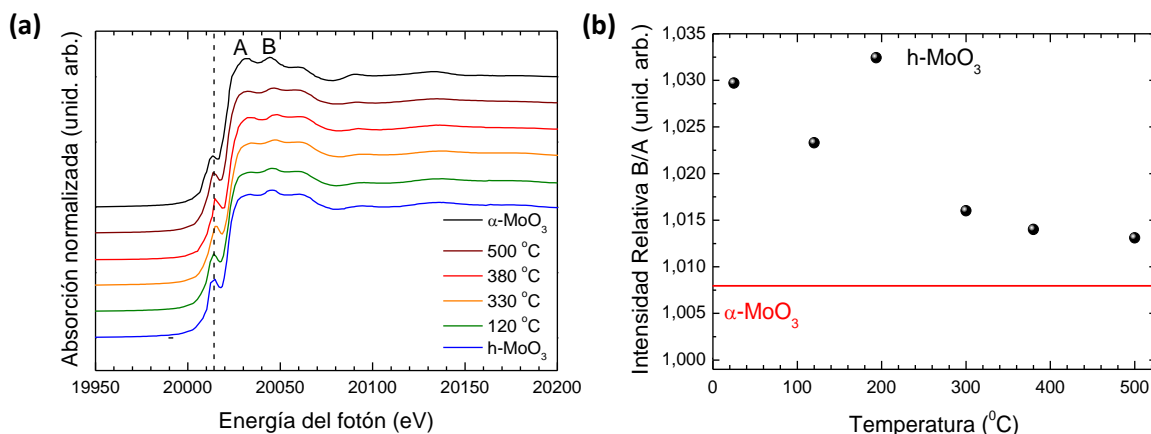


Figura 7.12. (a) XANES del borde Mo-K en función de la temperatura para la muestra de h-MoO₃ y α -MoO₃ de referencia. (b) Evolución de la intensidad relativa B/A en función de la temperatura para el h-MoO₃.

Tabla I. Tipo y número (N) de átomos a una distancia (R) respecto a los átomos de Mo para α -MoO₃ y h-MoO₃ calculados teóricamente. La *shell* indica si son primeros (1) o segundos (2) vecinos.

Tipo de enlace	α -MoO ₃			h-MoO ₃		
	Shell	N	R (Å)	Shell	N	R (Å)
Mo-O	1	1	1.67	1	1	1.64
Mo-O	1	1	1.73	1	1	1.80
Mo-O	1	2	1.94	1	2	1.95
Mo-O	1	1	2.25	1	1	2.18
Mo-O	1	1	2.33	1	1	2.28
Mo-Mo	2	2	3.43	2	2	3.29
Mo-Mo	2	2	3.69	2	2	3.72
Mo-Mo	2	2	3.96	2	2	4.00

Si estudiamos ahora la función de distribución radial obtenida mediante la transformada de Fourier de los datos experimentales (XAFS $\chi(k)*k^3$), vemos que las diferencias entre la fase hexagonal y la fase alfa se hacen más evidentes (Figura 7.13. (a)). En concreto, encontramos que los picos situados entre $\sim 1-2$ Å, correspondientes a las distancias de enlace entre los átomos de Mo-O (primeros vecinos), difieren en forma y posición. Mientras que para la muestra de h-MoO₃ aparece un único pico centrado en 1.76 Å, para la fase α -MoO₃ se observan dos picos intensos centrados en 1.64 y 2.07 Å. Por otro lado, la comparación de los datos correspondientes a ambas muestras revela también un desplazamiento en la posición de los picos centrados en ~ 3.5 Å, correspondientes a los segundos vecinos Mo-Mo. En este caso, encontramos que el pico correspondiente a la fase hexagonal se encuentra a distancias ligeramente inferiores que los de la fase alfa, 3.51 y 3.63 Å respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los descritos en la literatura^{38,39}. En la Figura 7.13. (b) se presenta la evolución de los espectros EXAFS en función de la temperatura de la muestra de h-MoO₃. En ella podemos observar como a medida que aumentamos la temperatura, tanto la forma del espectro como la posición de los picos tienden a las características de la fase alfa. Cabe destacar que tales cambios en la forma y posición empiezan a ser realmente notables a partir de 330 °C, temperatura a partir de la cual observamos en la TG que comenzaba la transformación de fase. A pesar de la transformación experimentada por el material, fácilmente comprobable sin más que comparar los espectros obtenidos a temperatura ambiente y 500 °C, se observa que las posiciones y la forma del espectro no acaban siendo totalmente iguales a las correspondientes a la fase alfa.

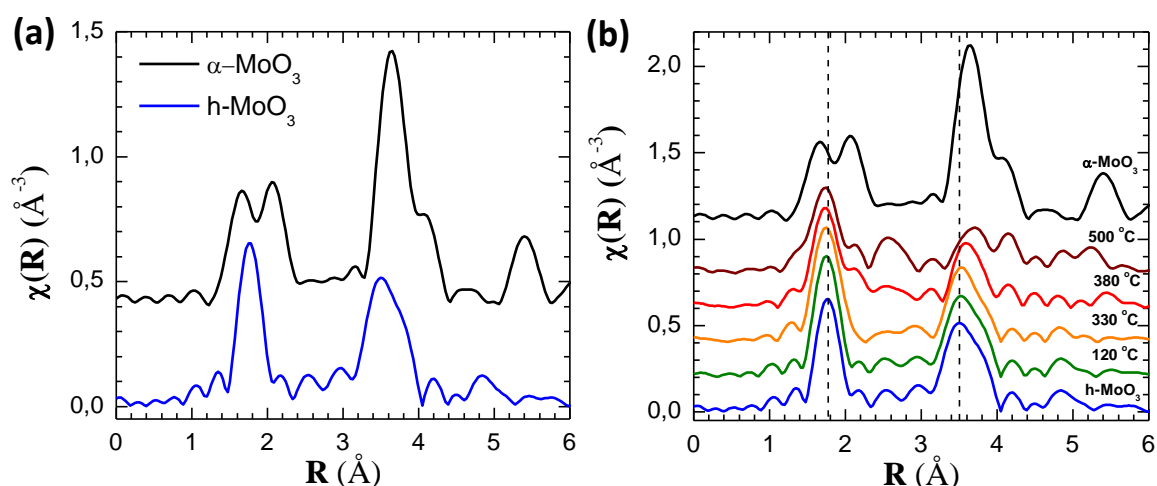


Figura 7.13. EXAFS de (a) h-MoO₃ y α -MoO₃ y (b) h-MoO₃ en función de la temperatura.

Según los resultados obtenidos mediante XRD, sabemos que el difractograma de la muestra de h-MoO₃ calentada a 500 °C coincide con el de la fase α -MoO₃, no observándose la existencia de ningún otro óxido de molibdeno. Esto nos hace suponer que el ordenamiento cristalino a largo alcance de la fase hexagonal transformada es el

característico de la fase alfa, pero que persisten algunas diferencias estructurales a corto alcance entre ambas muestras. Un factor a tener en cuenta y que pudiera explicar tales diferencias es que la muestra de h-MoO₃ se midió a 500 °C y no se dejó enfriar una vez sufrida la transformación. Por tanto, la dilatación anisotrópica de la red podría explicar la obtención de valores de distancias de enlaces ligeramente distintos de los de la fase alfa de referencia.

7.4 Transformación mediante irradiación láser.

La irradiación láser es un método que nos permite inducir transformaciones localizadas en una región bien delimitada de la muestra con mínimas pérdidas de energía y en un amplio rango de materiales, tales como vidrios, compuestos metálicos y semiconductores ⁴¹⁻⁴³. Haciendo uso de esta capacidad, y con la información que hemos obtenido previamente, se ha intentado inducir una transformación local de fase de h-MoO₃ a α -MoO₃ mediante irradiación láser en un microscopio confocal. El estudio se ha efectuado utilizando láseres de longitudes de onda de 325 nm y 633 nm, distintas densidades de potencia y diferentes tiempos de irradiación, monitorizándose las eventuales transformaciones de fase mediante espectroscopía micro-Raman y micro-PL. Como muestras se escogieron los *micro-rods* obtenidos a 300 °C, los cuales ya se encuentran dispersados y presentan longitudes lo suficientemente grandes (~20 μ m) para poder incidir con el láser en una zona concreta del *rod* y localizarla posteriormente mediante distintas técnicas. La principal diferencia entre un recocido convencional en un horno y la irradiación láser es que en el primer caso la transformación se lleva a cabo de manera lenta y en toda la muestra, mientras que en la segunda el gradiente de temperatura es órdenes de magnitud mayor y el calentamiento afecta a zonas localizadas de los *micro-rods*. Esto podría dar lugar a la aparición de fases intermedias durante la transformación, en lugar de tener lugar una transformación directa, como hemos observado anteriormente.

Para cada longitud de onda, se determinó primero la densidad de potencia umbral capaz de transformar la muestra original. Después, se midieron espectros Raman a tiempos de irradiación crecientes, identificándose las nuevas fases creadas. Finalmente, se estudió la cinética de la transformación para obtener información acerca de los mecanismos de crecimiento y la estabilidad temporal de las fases inducidas. A tal objeto, se utilizó una densidad de potencia que permitiese provocar la transformación en una escala de tiempo lo suficientemente larga como para poder adquirir los espectros Raman con una relación señal-ruido adecuada.

7.4.1 Irradiación con un láser rojo (633 nm).

Inicialmente partimos de la fase hexagonal, h-MoO₃, cuyo espectro Raman presenta picos centrados en 116, 133, 162, 173, 219, 248, 314, 396, 413, 492, 689, 889, 900 y

914 cm⁻¹,^{7,25}. La densidad de potencia empleada en la irradiación se varió entre 1.8×10^3 y 2×10^5 W cm⁻², comprobándose que por debajo de 6×10^4 W/cm² no se observa ninguna transformación, incluso con tiempos de irradiación superiores a 2 horas. Los espectros Raman para diferentes tiempos de irradiación con esta densidad de potencia se muestran en la Figura 7.14. (a). Después de 22 segundos de irradiación, se observa un pico ancho y mal definido centrado en 782 cm⁻¹, el cual puede atribuirse a vibraciones Mo-O correspondientes a la fase η -Mo₄O₁₁⁴⁴. Este pico tiene un corto tiempo de vida, pues tras 10 s adicionales de irradiación desaparece para dar lugar a la aparición de dos nuevos picos centrados en 284 y 819 cm⁻¹. Estos picos son característicos de la fase α -MoO₃¹ y su intensidad aumenta conforme la intensidad de los picos de h-MoO₃ disminuye. El estudio cinético de la transformación se realizó midiendo la intensidad del pico centrado en 819 cm⁻¹ en función del tiempo de irradiación. En la Figura 7.14. (b) se muestra la evolución de este pico hasta 600 s, tiempo a partir del cual la transformación satura y ya no se observan más cambios en el espectro. Asumiendo que la intensidad de dicha banda es proporcional al volumen de h-MoO₃ transformado en α -MoO₃, la transformación se ha ajustado a la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)^{45,46}:

$$X = 1 - e^{-Kt^n}$$

donde X representa el volumen transformado en el área irradiada, K es una constante de nucleación efectiva y n es el exponente de Avrami, el cual está relacionado con los mecanismos de transporte, nucleación y crecimiento. En el *inset* de la Figura 7.14. (b) se muestra el ajuste de nuestros datos experimentales a esta ecuación. A partir del mismo, se obtiene un exponente de Avrami $n \approx 1$, lo cual sugiere que el proceso de cristalización está gobernado por una reacción de difusión bidimensional con saturación de los centros de nucleación⁴⁷. Cabe destacar la estabilidad de esta transformación, ya que no se observan variaciones en el espectro Raman incluso un día después de llevar a cabo la irradiación. Si aumentamos la densidad de excitación del láser hasta 9×10^4 W/cm², la transformación de la fase hexagonal a la alfa es mucho más rápida. De hecho, con tan sólo un segundo de irradiación obtenemos un espectro Raman típico de dicha fase, con picos centrados en 86, 97, 118, 128, 154, 200, 217, 241, 287, 339, 381, 470, 667, 820, y 996 cm⁻¹¹ y sin ninguna banda correspondiente a la fase hexagonal, como puede verse en la Figura 7.15.

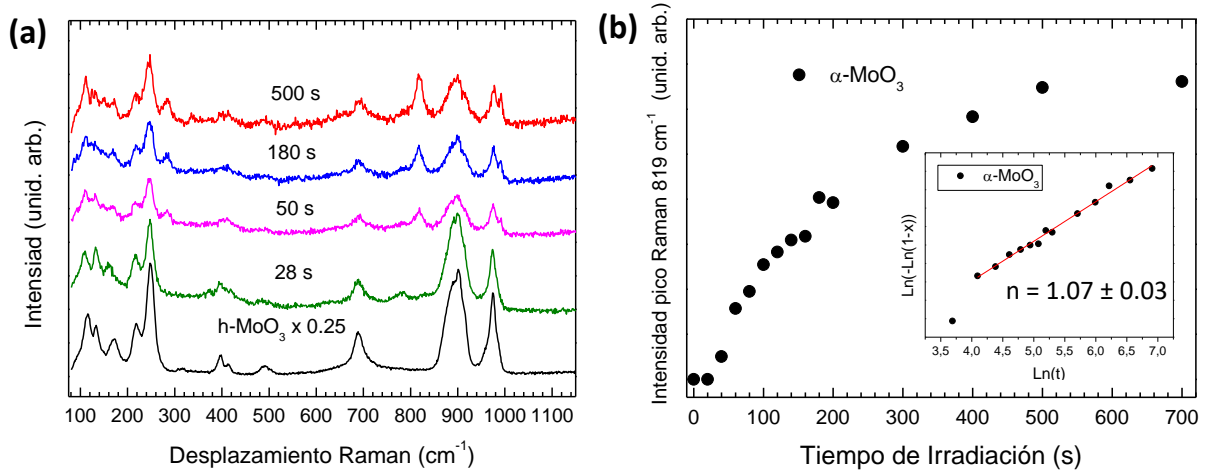


Figura 7.14. (a) Espectros Raman obtenidos con diferentes tiempos de irradiación (densidad de potencia $6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$). (b) Intensidad del pico Raman centrado a 819 cm^{-1} , característico de la fase $\alpha\text{-MoO}_3$. En el *inset* se muestra el correspondiente ajuste a la ecuación de Avrami.

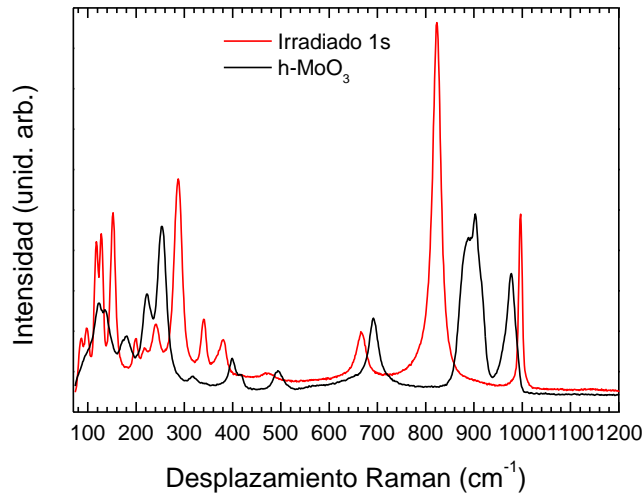


Figura 7.15. Espectros Raman de un *micro-rod* de h-MoO₃ antes y después de la irradiación durante 1 s con una densidad de potencia de $9 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$.

En este caso, la energía del láser es de 1.96 eV, inferior a la correspondiente al intervalo de energías prohibidas del h-MoO₃ (2.85 – 3.15) eV^{48,49}. En esta circunstancia y para altas potencias del láser, pueden producirse transiciones entre bandas debido a una excitación secuencial de fotones, bien sea vía defectos o a través de una excitación multi-fotónica coherente. La aparición de estas transiciones intra o entre bandas, da lugar a una distribución electrónica fuera del equilibrio, que se termaliza mediante interacciones electrón-electrón o electrón-fotón, convirtiendo la energía electrónica procedente del láser en calor⁵⁰. La transformación observada tiene lugar esencialmente en la parte central de la zona irradiada, donde la temperatura alcanza su máximo valor debido al perfil Gaussiano característico de la distribución de la intensidad del láser sobre la superficie. Cuando aumentamos la densidad de potencia del láser a $9 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, el gradiente de temperatura aumenta y el total del área iluminada por el haz se transforma, lo que explica que no aparezcan picos

correspondientes a la fase hexagonal en el espectro cuando utilizamos estas condiciones de excitación. Esto se ve claramente reflejado en las imágenes SEM adquiridas antes y después de la irradiación. En el primer caso, cuando irradiamos con $6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ la transformación se lleva a cabo sin alterar la morfología original del *microrod*, tal y como se muestra en la Figura 7.16. En el segundo caso, cuando aumentamos la densidad de potencia hasta $9 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, se puede observar (Figura 7.17) que el haz láser altera la morfología del *rod* en la zona irradiada, aunque sin alterar la morfología hexagonal de la microestructura.

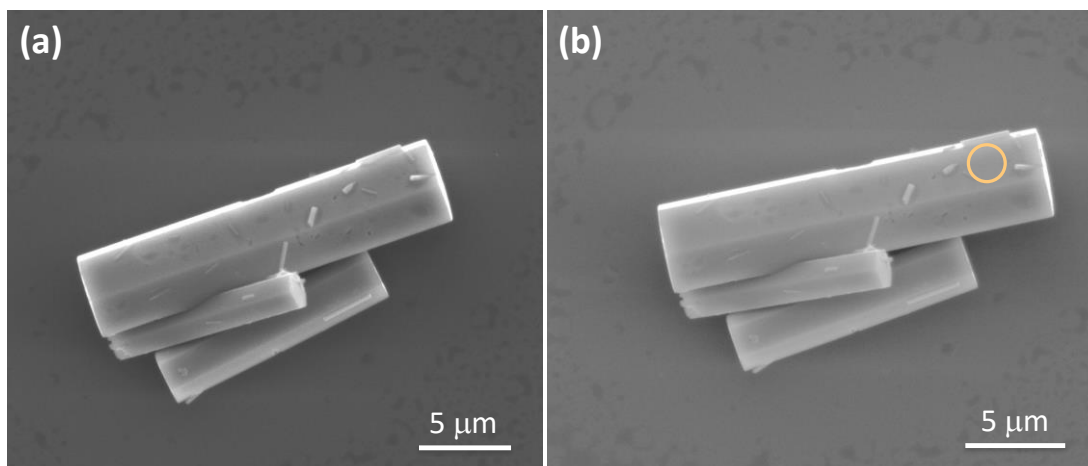


Figura 7.16. *Micro-rod* de h-MoO₃ antes (a) y después (b) de la irradiación con un láser rojo (633 nm) y densidad de potencia de $6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$.

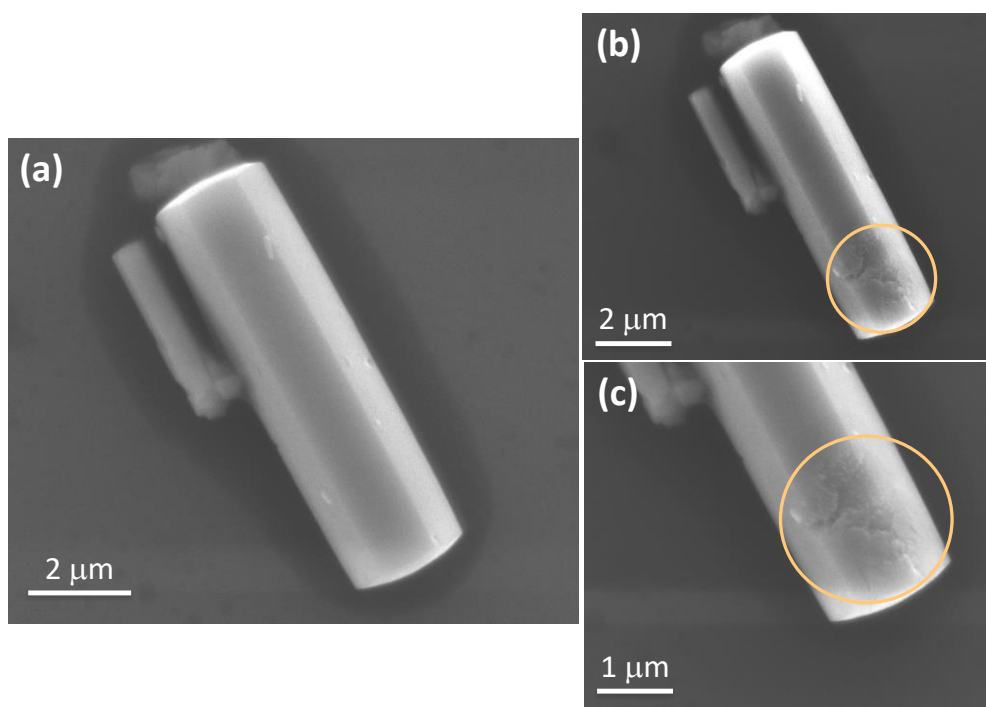


Figura 7.17. *Micro-rod* de h-MoO₃ antes (a) y después (b-c) de la irradiación con un láser rojo (633 nm) y densidad de potencia de $9 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. La circunferencia indica la zona irradiada.

Para apoyar los resultados obtenidos, se realizaron medida de PL antes y después de la irradiación realizada con una potencia de $9 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. Como se puede observar en la Figura 7.18, los espectros obtenidos son muy similares a los espectros de PL de la fase hexagonal (antes de irradiar) y de la fase alfa (después de irradiar) anteriormente descritos en este capítulo.

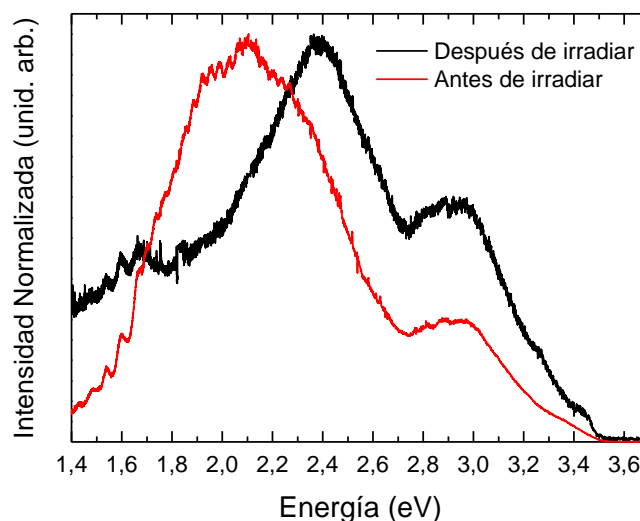


Figura 7.18. Espectros de PL de la muestra de h-MoO₃ antes y después de ser irradiada con un láser rojo (633 nm) con una potencia de láser de $9 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$.

7.4.2 Irradiación con láser UV (325 nm).

En este caso encontramos que la irradiación con el láser de 325 nm no consigue inducir transformación de fase alguna para densidades de potencia inferiores a $1.3 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. Una vez que comenzamos la irradiación con una potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, aparecen en los espectros Raman tres nuevos picos centrados en 336, 784 y 819 cm^{-1} , como puede verse en la Figura 7.19. (a). El pico centrado en 784 cm^{-1} corresponde a la fase $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$,⁴⁴ mientras que los otros dos corresponden a $\alpha\text{-MoO}_3$.¹ La variación de la intensidad de estas señales con el tiempo de irradiación se muestra en la Figura 7.19. (b-d). Por un lado, el pico correspondiente a la fase alfa (819 cm^{-1}) aparece transcurridos 40 s de irradiación, aumentando progresivamente su intensidad hasta alcanzar la saturación transcurridos aproximadamente 350 s (Figura 7.19. (b)). En este caso, los datos no se ajustan satisfactoriamente al modelo JMAK, obteniéndose valores sin sentido físico para el exponente de Avrami. Esto sugiere que las condiciones de aplicación del modelo (nucleación aleatoria y homogénea sobre toda la fase no transformada, tasa de crecimiento idéntica en todas direcciones e independiente de la extensión de la transformación) no se verifican en esta ocasión. Por otro lado, la señal correspondiente al $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (784 cm^{-1}), aparece a los pocos segundos de irradiación y llega a su máximo de intensidad a los 40 s, para luego decrecer y desaparecer por completo después de 140 s de irradiación (Figura 7.19. (c)). En cuanto a la señal de la fase hexagonal, monitorizada mediante la intensidad del pico centrado en 900 cm^{-1} ,

decrece progresivamente con el tiempo de irradiación, para anularse transcurridos aproximadamente 340 s (Figura 7.19. (d)), justo en el momento que la intensidad de la señal de la fase alfa alcanza su máximo. *A priori*, estos resultados sugieren que en las primeras etapas del proceso de irradiación se forma η -Mo₄O₁₁ y que esta fase se transforma progresivamente en α -MoO₃ junto con la fase hexagonal.

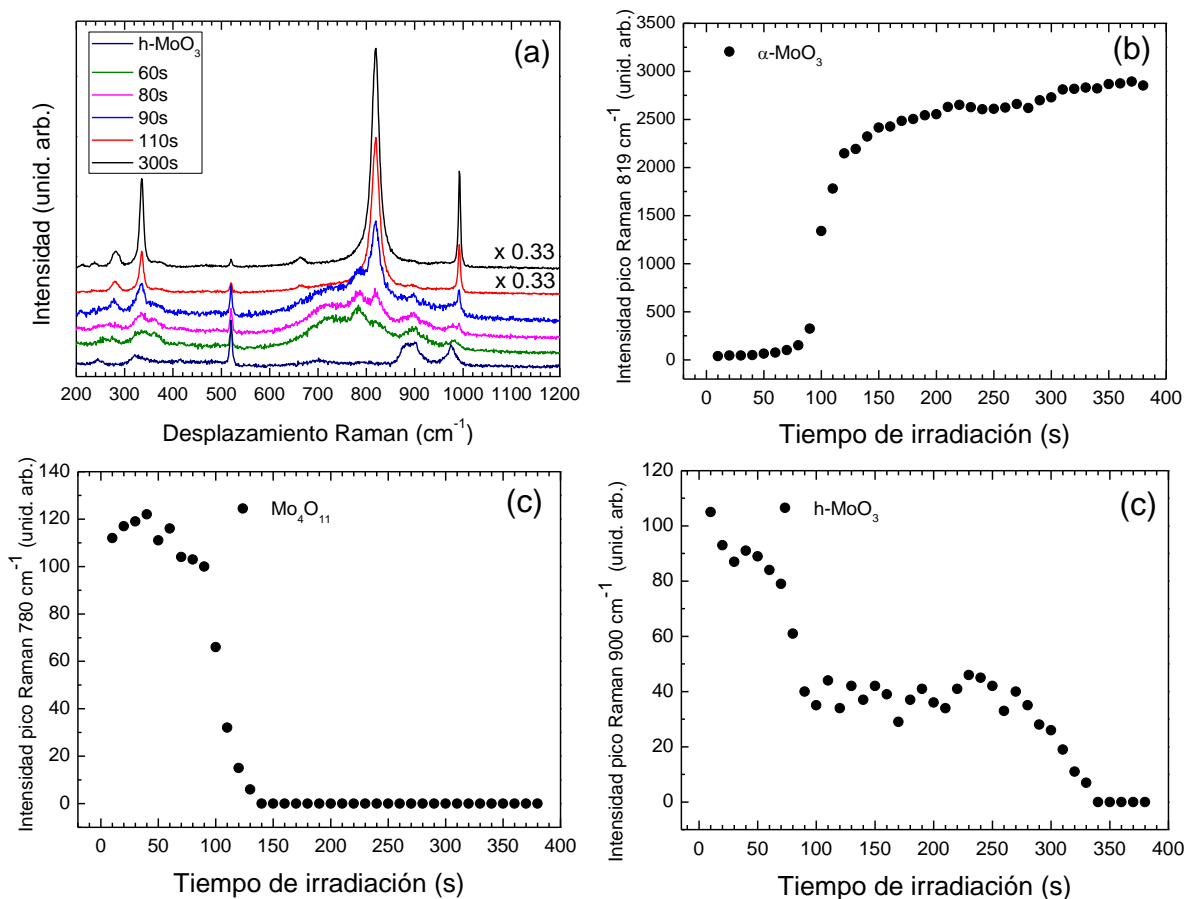


Figura 7.19. (a) Espectros Raman obtenidos tras distintos tiempos de irradiación (láser UV, 2.7×10^4 W/cm²). El pico situado en 520 cm⁻¹ corresponde al sustrato de Si donde fueron depositados los *rods*. Evolución temporal de la intensidad del pico correspondiente a (b) la fase α -MoO₃ (819 cm⁻¹), (c) la fase η -Mo₄O₁₁ (780 cm⁻¹) y (d) la fase h-MoO₃ (900 cm⁻¹).

Sin embargo, al contrario que en el caso anterior, esta transformación no es estable en el tiempo. Para estudiar lo que sucede con ella, primero irradiamos la muestra con una densidad de potencia de 2.7×10^4 W/cm² durante 500 s, asegurándonos que se produce la transformación completa hasta saturar. Seguidamente, sin dejar de irradiar la muestra disminuimos la densidad de excitación a 2.7×10^3 W/cm², tomando espectros Raman en intervalos de 60 segundos. En la Figura 7.20. (a) se muestran los espectros obtenidos después de la reducción de la potencia del láser. Puede apreciarse como la intensidad de los picos característicos de la fase α -MoO₃ centrados en 336, 666, 819 y 995 cm⁻¹ decrece, mientras que empiezan a aparecer nuevos picos centrados en 325, 450, 949 y 1013 cm⁻¹. También puede observarse una banda ancha y poco definida centrada aproximadamente en 750 cm⁻¹, cuya intensidad aumenta con

el tiempo. La anchura de estas bandas puede atribuirse a la combinación de múltiples modos tanto ópticos como acústicos, que aparecen a consecuencia de la relajación de las reglas de selección, indicando un cambio en la cristalinidad de la muestra irradiada durante este proceso. En la Figura 7.20. (b) se muestra como varían las intensidades de los picos centrados en 819 cm⁻¹ y 1013 cm⁻¹ en función del tiempo transcurrido después de la irradiación con alta densidad de potencia. Mientras que el pico centrado en 819 cm⁻¹ (α -MoO₃) disminuye exponencialmente hasta desaparecer dentro de la banda centrada en 750 cm⁻¹, la intensidad del pico centrado en 1013 cm⁻¹ aumenta hasta llegar a un máximo transcurridos 320 s. Estos resultados sugieren que la disminución del gradiente térmico asociado a la disminución de la potencia láser induce cambios estructurales relacionados con una deficiencia de oxígeno en la estructura del α -MoO₃. Las bandas centradas en 325 y 450 cm⁻¹, así como la señal ancha en 750 cm⁻¹, pueden atribuirse a η -Mo₄O₁₁⁴⁴. Este óxido, es una de las llamadas fases de Magnéli, de composición Mo_nO_{3n-1}. Estas fases son el resultado de la acomodación de las deficiencias de oxígeno mediante diferentes planos de cizalla y sus propiedades físicas y químicas son, en general, poco conocidas. La eliminación de átomos de oxígeno puede dar lugar a la aparición de estructuras cristalográficas ordenadas debidas a la existencia de planos de cizalla. De hecho, una elevada concentración de vacantes de oxígeno no es estable en el MoO₃, mientras que la formación de fases intermedias con ratios O/Mo < 3 es energéticamente más favorable.³² Tanto desde el punto de los diagramas de fase determinados experimentalmente³³ como de los resultantes de cálculos teóricos³⁴, el Mo₄O₁₁ es la fase intermedia más estable entre el α -MoO₃ y el MoO₂. Como se ha explicado anteriormente, la transformación de h-MoO₃ en α -MoO₃ producida por un recocido en aire se ha monitorizado mediante TG y XRD, no observándose la formación de fases intermedias. Sin embargo, estas técnicas no permiten observar la formación de tales fases si su volumen es muy reducido o su cristalinidad muy baja. Nuestras medidas de espectroscopia Raman evidencian la formación de otros óxidos, como el Mo₄O₁₁, como consecuencia de la irradiación láser localizada. Lunk et al.⁴ observaron pequeñas cantidades de este óxido tras el tratamiento térmico de h-MoO₃ en atmósfera de Ar, lo que atribuyeron a la liberación de grupos amonio que actuarían como agente reductor. El pico en 949 cm⁻¹ se puede atribuir a MoO₃ amorfo. Varios autores^{35,36} han observado esta banda en láminas delgadas de dicho material, atribuyendo su origen a vibraciones Mo=O que involucran átomos de oxígeno en la superficie. En lo que concierne al pico estrecho y bien definido centrado en 1013 cm⁻¹, existen trabajos en la literatura²⁰ que describen la aparición, en el rango 1004–1008 cm⁻¹, de nuevas bandas en el espectro Raman asociadas a deficiencia de oxígeno en el MoO₃. En concreto, su origen serían vibraciones correspondientes a las elongaciones de nuevos enlaces Mo=O en la dirección del eje *b* de los octaedros MO₆. La intensidad de dichas bandas aumenta con la concentración de vacantes de oxígeno. De hecho, una banda centrada en 1012 cm⁻¹ se ha observado como el pico dominante en los espectros

Raman de MoO₃ soportado sobre alúmina, atribuyéndose su origen a vibraciones que elongan los enlaces Mo=O terminales en la superficie.³⁷

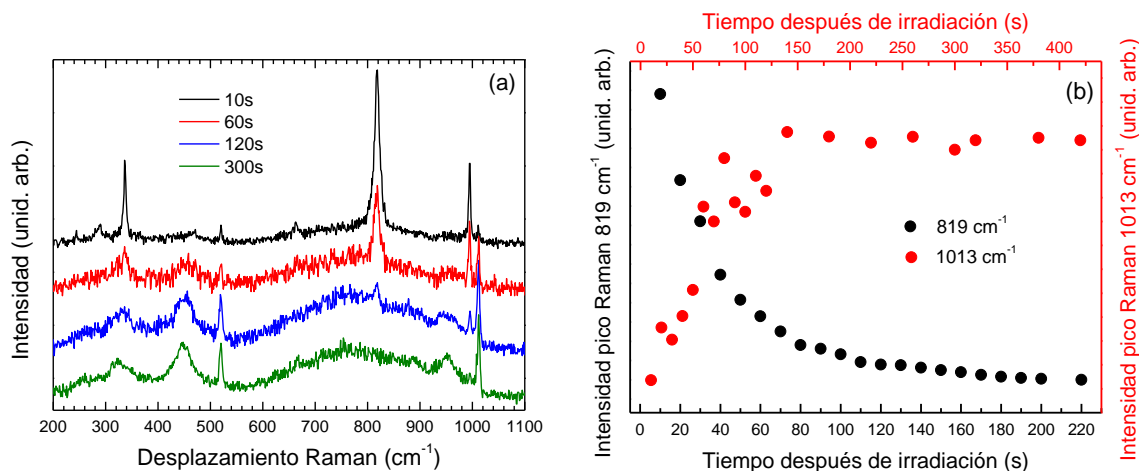


Figura 7.20. (a) Espectros Raman obtenidos con el láser UV con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ en función del tiempo transcurrido después de irradiar la muestra con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. (b) Evolución temporal de los picos centrados en 819 cm^{-1} y 1013 cm^{-1} .

En este caso, la comparación de las imágenes SEM de la muestra antes y después de la irradiación evidencia una ligera alteración de la morfología superficial del área donde incide el haz, preservándose en cualquier caso la morfología hexagonal global del *micro-rod*, tal y como puede verse en la Figura 7.21.

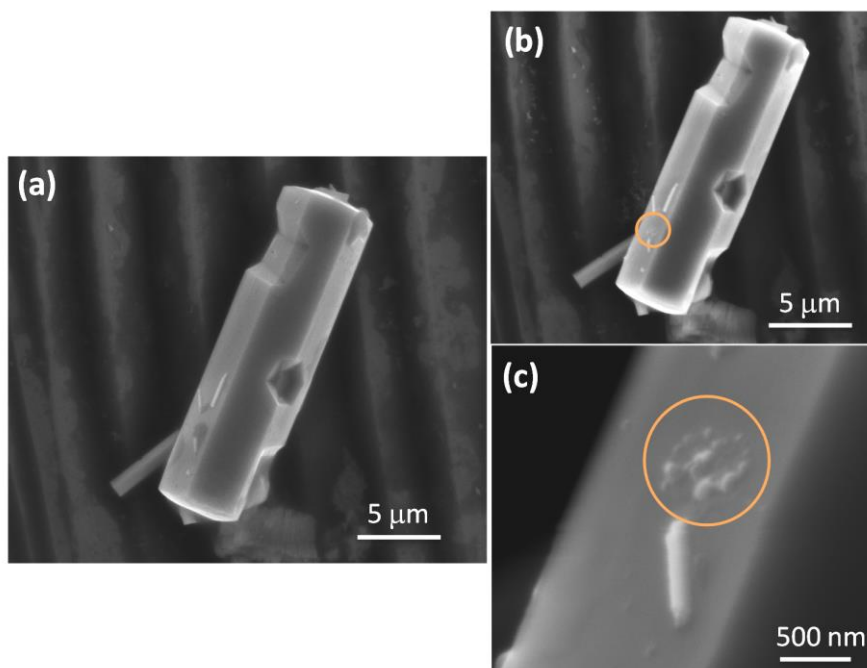


Figura 7.21. *Micro-rod* de h-MoO₃ (a) antes y (b-c) después de la irradiación con un láser UV (325 nm) con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$.

Finalmente, esta transformación fue a su vez monitorizada nuevamente mediante PL. La ventaja en este caso es que el láser utilizado tanto para la irradiación como para la adquisición del espectro es el mismo, lo que nos permite monitorizar *in-situ* la transformación también mediante esta técnica. Para ello se tomaron espectros de PL en tres etapas distintas de la irradiación, tal y como puede verse en la Figura 7.22. En primer lugar, se tomó un espectro de referencia de la muestra antes de ser irradiada. Seguidamente, se tomó un segundo espectro habiendo irradiado la muestra durante 380 s con una potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ sin bajar la potencia de láser y finalmente se tomó un último espectro reduciendo la potencia de láser a $2.7 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ (condición de no irradiación) y habiendo esperado 300 s respecto a la toma del espectro anterior. Los dos primeros espectros descritos son característicos de la fase hexagonal y de la fase alfa respectivamente, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante Raman. El tercer espectro, como ya hemos observado mediante Raman, presenta contribuciones de la fase de Mo₄O₁₁. Este tiene un aspecto similar al de la PL característica de la fase alfa, pero con mayor peso relativo de la emisión en el rango (1.6-2.1) eV. Estas contribuciones se pueden atribuir a transiciones asociadas a procesos de transferencia de carga que involucran a vacantes de oxígeno²⁶.

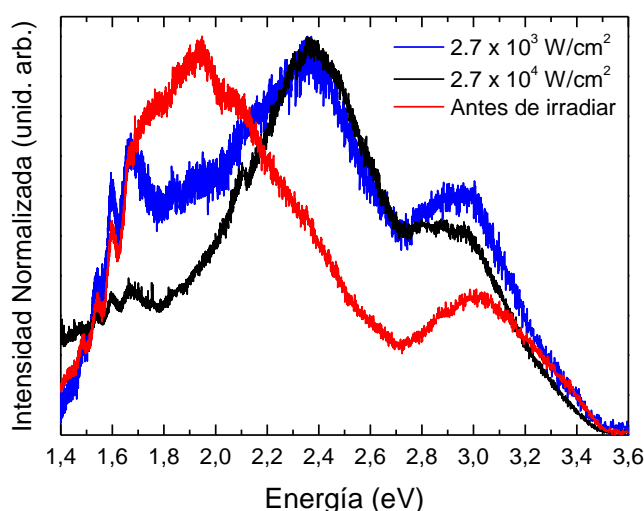


Figura 7.22. PL de la muestra de h-MoO₃ antes y después de ser irradiada con un láser UV (325 nm) en distintas condiciones.

7.5 Dopado con Eu mediante implantación iónica.

Para conseguir un dopado efectivo con iones de Eu, la síntesis de h-MoO₃ se realizó a 300 °C con el fin de obtener *micro-rods* separados entre sí y de mayor longitud (5 x 20 μm). Antes de la implantación iónica, los *rods* fueron dispersados en acetona y depositados sobre un sustrato de Si. La implantación se llevó a cabo con energías de 100 y 300 keV y fluencias en el rango de 10^{14} - 10^{16} cm^{-2} . Posteriormente, con el fin de activar ópticamente los iones implantados y recuperar los daños estructurales inducidos por la implantación, se realizaron tratamientos tipo RTA (*Rapid Thermal*

Annealing) con lámparas halógenas a temperaturas entre 250 y 330 °C durante tiempos comprendidos entre 30 y 300 s. Estos tratamientos se realizaron en aire para evitar la creación de vacantes de oxígeno, cuya formación se favorece al realizar tratamientos térmicos en vacío ⁵¹.

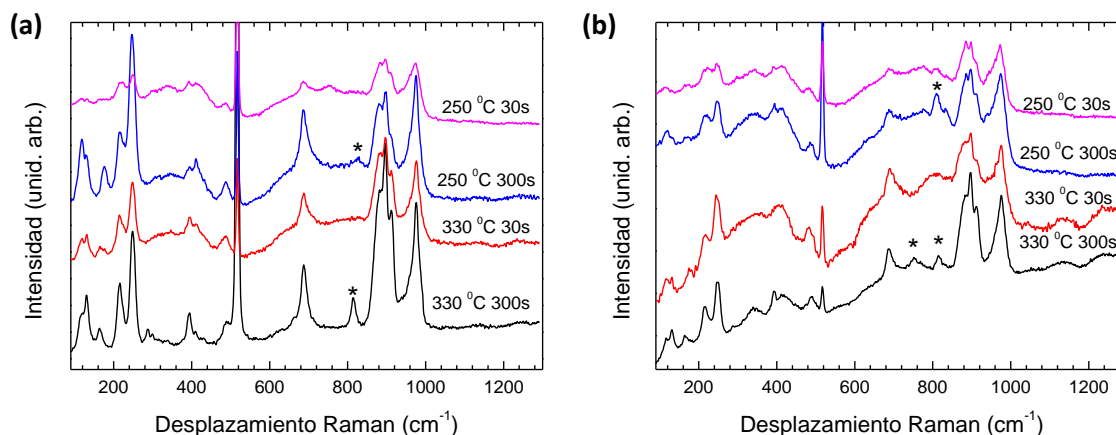


Figura 7.23. Espectro Raman de las muestras de h-MoO₃ implantadas a 300 KeV con una fluencia de 10¹⁵ cm² (a) y 10¹⁶ cm² (b) sometidas a diferentes RTAs. Los picos señalados con * están asociados a fases de óxidos de Mo distintos al h-MoO₃. El pico centrado en 520 cm⁻¹ corresponde al sustrato de Si donde se depositaron las microestructuras.

En la Figura 7.23 se muestran los espectros Raman obtenidos para distintos RTA en muestras implantadas a 300 KeV con una fluencia de 10¹⁵ cm² (Figura 7.23. (a)) y de 10¹⁶ cm² (Figura 7.23. (b)). En ella se puede observar cómo, en ambos casos, tras la RTA se consigue recuperar la estructura cristalina del h-MoO₃ siendo los tratamientos de 330 °C 30s los más favorables. De hecho, con este tratamiento se observa una mejor recuperación de la estructura cristalina en comparación con el realizado a 250 °C. Además, no se observa la aparición de otros óxidos de molibdeno secundarios, como en el caso del tratamiento realizado durante 300 s (picos señalados con * en la Figura 7.23). También se estudió la morfología de las muestras tras la implantación y el RTA. En la Figura 7.24 se puede observar como los *micro-rods* preservan su morfología aun siendo implantados a 300 KeV con una fluencia de 10¹⁶ cm², aunque con los bordes ligeramente menos facetados. Sin embargo, al realizar las medidas de PL no se observó en ningún caso la activación óptica del Eu. Este mismo procedimiento se repitió efectuando recocidos convencionales a (250-350) °C y tiempos comprendidos entre 2 y 20 h. El grado de recristalización observado fue, sin embargo, menor al obtenido mediante RTA y tampoco se consiguió la activación óptica del Eu.

Como se explicó anteriormente, mediante irradiación láser, es posible inducir de manera controlada una transformación de fase local de los *rods* de h-MoO₃. Haciendo uso de esta posibilidad se buscó activar el Eu en los *micro-rods* mediante un calentamiento local inducido por láser. A la vista de los resultados anteriores se trabajó con los *micro-rods* implantados a 300 KeV con una fluencia de 10¹⁶ cm² y tras haber sido sometidos a una RTA de 330 °C durante 30s, para tener así una mayor

probabilidad de éxito en la activación del Eu, pero partiendo de *micro-rods* de h-MoO₃ sin ninguna otra fase.

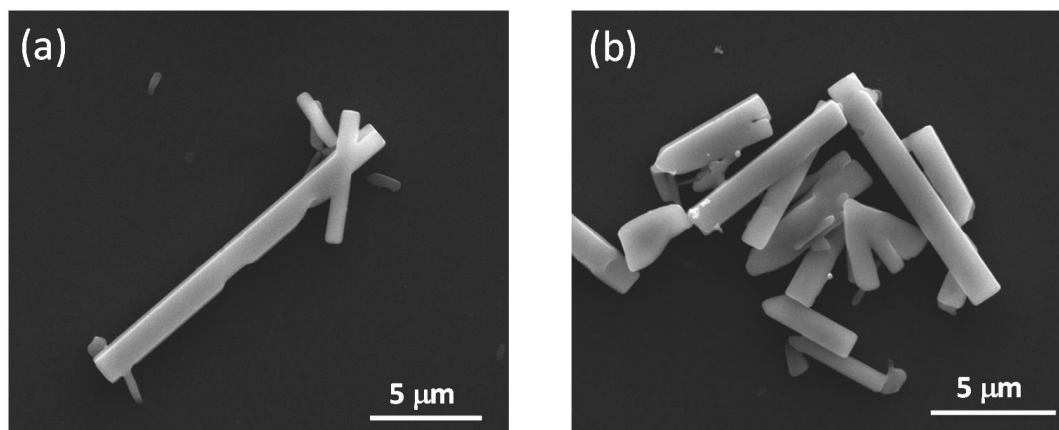


Figura 7.24. Imagen SEM de las muestras de h-MoO₃ implantadas a 300 KeV con una fluencia de 10^{15} cm^{-2} (a) y 10^{16} cm^{-2} (b), tras un RTA a 300 °C 30 s.

7.5.1 Activación óptica del Eu con un láser de 633 nm.

Para realizar la activación óptica con el láser rojo (633 nm) se optó por irradiar los *rods* con una densidad de potencia de $6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, potencia que como hemos visto anteriormente es suficiente para provocar una transformación local del *rod* pero sin alterar su morfología. En la Figura 7.25 se muestra el espectro Raman obtenido tras diferentes tiempos de irradiación. En ella se observa, al igual que en las microestructuras no dopadas estudiadas anteriormente, que transcurridos más de 500 s tiene lugar una transformación de fase estable, obteniéndose mayoritariamente vibraciones correspondientes a $\alpha\text{-MoO}_3$ (picos centrados en 91, 125, 150, 193, 284, 336, 373, 663, 820, y 993 cm^{-1}) y una débil contribución centrada en $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ⁴⁴.

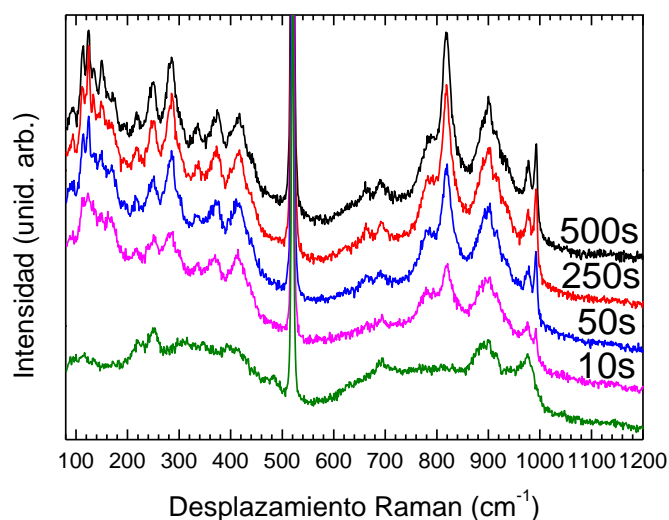


Figura 7.25. (a) Espectros Raman de h-MoO₃ implantado irradiado con un láser rojo con una densidad de potencia de $6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ durante diferentes tiempos de irradiación.

Para observar la posible activación óptica del Eu y la distribución espacial de las eventuales fases producidas por la acción del láser, se realizaron *mappings* de Raman y PL sobre el *rod* irradiado. En la Figura 7.26 se observan los *mappings* correspondientes a los números de onda característicos de las tres fases presentes en el *rod* tras la irradiación, 895 cm⁻¹ (h-MoO₃), 820 cm⁻¹ (α-MoO₃) y 790 cm⁻¹ (η-Mo₄O₁₁). Además, se muestra un espectro de PL obtenido en la zona de la irradiación, así como el correspondiente *mapping* para la emisión del Eu³⁺. El espectro aparece centrado en 614 nm, emisión correspondiente a la transición intraiónica $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ⁵². A partir de la comparación de los cuatro *mappings* se puede observar que existe una clara correlación entra la zona transformada en α-MoO₃ y η-Mo₄O₁₁ y la zona donde se encuentra localizada la PL. Esto indica que la irradiación láser crea un entorno cristalino favorable para los iones de Eu, permitiendo así su activación óptica.

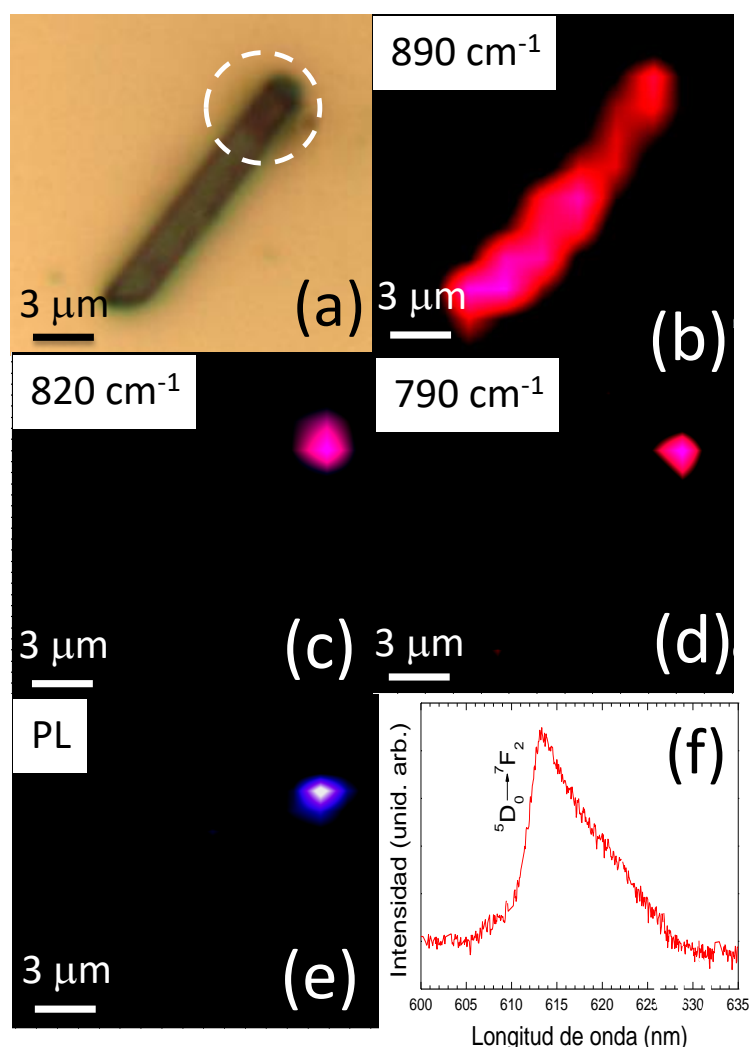


Figura 7.26. (a) Imagen óptica de un *microrod* de h-MoO₃ implantado. La zona marcada corresponde a la irradiada con un láser rojo (633 nm, 6×10^4 W/cm²). (b-d) *Mappings* de Raman de los picos centrados en 890 cm⁻¹ (h-MoO₃), 820 cm⁻¹ (α-MoO₃) y 790 cm⁻¹ (Mo₄O₁₁) (e) *Mapping* de PL centrado en la emisión del Eu (614 nm). (f) Espectro de PL representativo de la emisión procedente de la zona irradiada.

7.5.2 Activación óptica del Eu con un láser de 325 nm.

La activación óptica del Eu con el láser UV (325 nm), se realizó utilizando su máxima densidad de potencia, $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. Como se ha visto anteriormente, esta irradiación inicialmente transforma el *rod* completamente en la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ ¹, obteniéndose picos estrechos y bien definidos centrados en 336, 820, and 994 cm^{-1} transcurridos 1100 s (Figura 7.27. (a)). Sin embargo, esta transformación no es estable en el tiempo. En el momento que se detiene la irradiación, el material comienza a transformarse nuevamente para obtenerse finalmente una débil contribución de la fase alfa y la aparición de nuevos picos centrados en 730, 791, 842 cm^{-1} , correspondientes a la fase $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ⁴⁴, y en 1012 cm^{-1} , vibración característica de $\alpha\text{-MoO}_3$ con una alta concentración de vacantes de oxígeno en la superficie³⁷ (Figura 7.27. (b)).

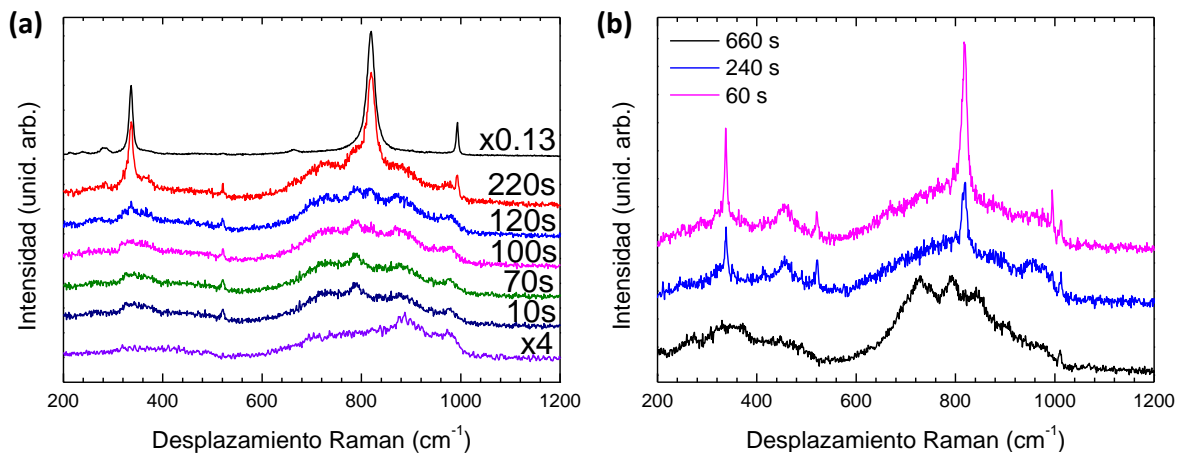


Figura 7.27. (a) Espectros Raman de h-MoO₃ implantado irradiado con un láser UV con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ durante diferentes tiempos. (b) Espectros Raman obtenidos con el láser UV con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ en función del tiempo transcurrido después de irradiar la muestra con una densidad de potencia de $2.7 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$.

Una vez estabilizada la muestra, al igual que en el caso anterior, se volvieron a realizar *mappings* complementarios de Raman y PL del *rod* irradiado. En la Figura 7.28 se observan los *mappings* correspondientes a los números de onda característicos de las tres fases presentes en el *rod* tras la irradiación, 895 cm^{-1} (h-MoO₃), 820 cm^{-1} ($\alpha\text{-MoO}_3$) y 791 cm^{-1} ($\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$). Además, se muestra un espectro de PL obtenido en la zona de la irradiación, así como el correspondiente *mapping* para la emisión del Eu³⁺. Al igual que en el caso anterior, se puede observar una clara correlación entre la zona transformada y la zona donde se puede observar la PL. Sin embargo, en este caso la fase dominante en el espectro Raman de la zona irradiada es el $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, en lugar de la fase $\alpha\text{-MoO}_3$, de acuerdo con la Figura 7.27. (b).

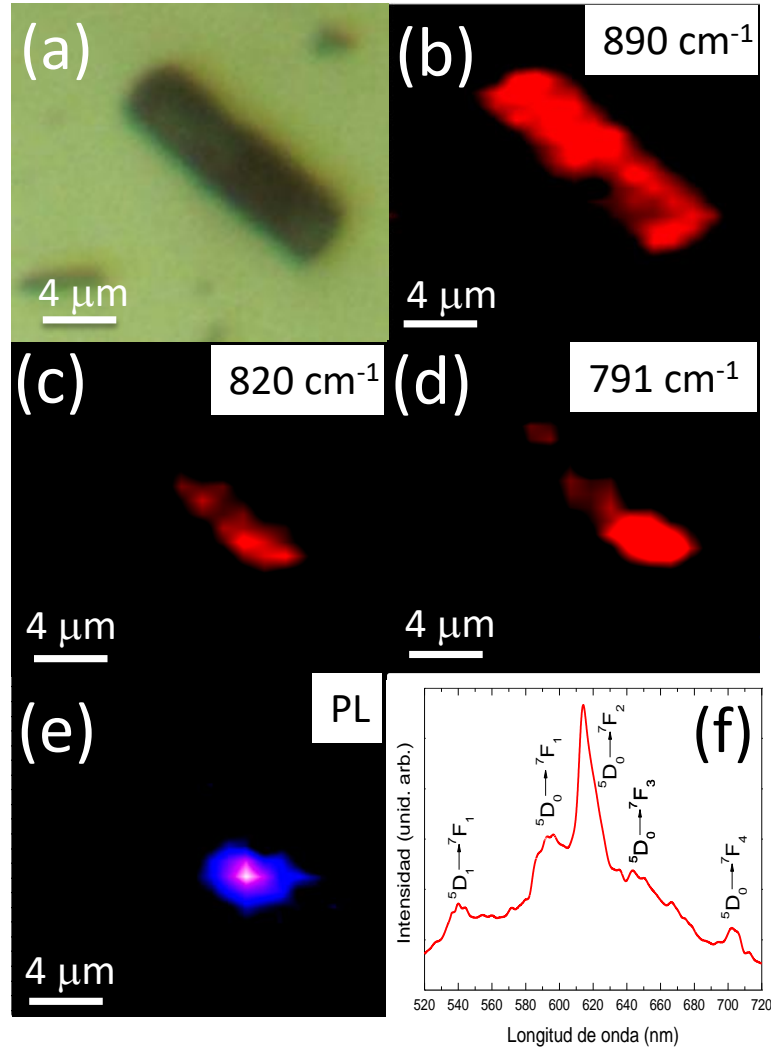


Figura 7.28. (a) Imagen óptica de un *microrod* de h-MoO₃ implantado. La zona marcada muestra el área irradiada con un láser UV (325 nm, 2.7×10^4 W/cm²). (b-d) *Mappings* Raman de las señales centradas en 890 cm⁻¹ (h-MoO₃), 820 cm⁻¹ (α-MoO₃) y 791 cm⁻¹ (η-Mo₄O₁₁). (e) *Mapping* de PL centrado en la emisión del Eu (614 nm). (f) Espectro de PL medido en el centro de la zona irradiada.

Se puede observar, al comparar la Figura 7.26. (f) y Figura 7.28. (f), como la intensidad de la emisión PL procedente del área irradiada con el láser UV es más intensa que en el caso de la irradiación con el láser rojo. Además, las bandas de la PL están mejor definidas, resolviéndose nuevos máximos asociados a transiciones intraiónicas del Eu³⁺, centrados en 540 ($^5D_1 \rightarrow ^7F_1$), 596 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 614 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 645 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) y 702 ($^5D_1 \rightarrow ^7F_4$) nm⁵². Nuevamente, la emisión más intensa corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, originada por transiciones dipolares eléctricas permitidas por las reglas de selección y sensibles a la simetría de la posición ocupada por el Eu en la red de la matriz. También podemos observar la emisión $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, asociada a una transición dipolar magnética prohibida y que no es sensible a la simetría de la posición ocupada por el Eu. En este caso, la emisión asociada a la transición dipolar eléctrica es mucho

más intensa que la correspondiente a la dipolar magnética, lo que significa que el Eu³⁺ ocupa una posición en la red cristalina del óxido carente de simetría de inversión.⁵³

Las diferencias observadas en la distribución espectral de la PL al comparar los resultados obtenidos después de la irradiación con el láser rojo y UV (Figura 7.26. (f) y Figura 7.28. (f)) se puede explicar en términos de la diferencia de energía de los dos láseres utilizados. La energía de la radiación emitida por el laser rojo, 1.96 eV es menor que el *gap* del h-MoO₃ (~3) eV. Como se comentó anteriormente, en estas circunstancias, pueden tener lugar transiciones inter-banda debido a excitaciones multifotónicas a través de estados electrónicos asociados a defectos o excitaciones multifotónicas coherentes^{50,54}. Más aún, tanto impurezas como defectos suelen posibilitar excitaciones con energías inferiores a la del *gap*. En el caso de la irradiación con el láser UV, la energía de los fotones (3.81 eV) es mayor que la del *gap*. Las fuertes interacciones electrónicas intra-banda crean pares electrón-hueco y la energía de los estados electrónicos excitados se transfiere a los fonones. Ambos tipos de transiciones inducidas por el láser originan una distribución electrónica fuera del equilibrio que se termaliza a través de interacciones electrón-electrón y electrón-fonón. El resultado final es la conversión de la energía electrónica derivada del láser incidente en calor. La irradiación láser se caracteriza por efectos térmicos muy veloces y localizados. Los correspondientes ritmos de enfriamiento ($>10^6$ °C s⁻¹) son órdenes de magnitud mayores que los propios de tratamientos RTA o recocidos convencionales. En nuestro caso, los elevados y espacialmente confinados gradientes de temperatura inducidos por ambos láseres conducen a la activación óptica de los iones de Eu implantados. La posibilidad de poder inducir la activación de la luminiscencia de iones implantados de tierras raras en la posición deseada en la muestra y con alta precisión mediante irradiación láser es de particular interés para el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos y no puede conseguirse mediante RTA o recocidos convencionales en el caso del h-MoO₃. De hecho, la rapidez del calentamiento posiblemente dificulta la formación de defectos capaces de bloquear la emisión luminiscente. Por otra parte la irradiación UV y la subsecuente formación de η-Mo₄O₁₁ parece crear un entorno cristalino más homogéneo para los iones de Eu, lo que explicaría la mayor intensidad y definición de las correspondientes emisiones de PL.

7.6 Referencias.

1. de Castro, I. A. *et al.* Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Adv. Mater.* **29**, 1–31 (2017).
2. Jittiarporn, P., Sikong, L., Kooptarnond, K. & Taweepreda, W. Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO₃. *Ceram. Int.* **40**, 13487–13495 (2014).
3. Chithambararaj, A. & Bose, A. C. Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO₃ nanocrystals of one dimensional structure. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 585–592 (2011).
4. Bursill, L. A. Crystallographic Shear in Molybdenum Trioxide. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **311**, 267–290 (1969).
5. Krishnan, C. V., Muñoz-Espí, R., Li, Q., Burger, C. & Chu, B. Formation of Molybdenum Oxide Nanostructures Controlled By Poly(Ethylene Oxide). *Chinese J. Polym. Sci.* **27**, 11 (2009).
6. McCarron, E. M. & Calabrese, J. C. The growth and single crystal structure of a high pressure phase of molybdenum trioxide: MoO₃-II. *J. Solid State Chem.* **91**, 121–125 (1991).
7. Lunk, H.-J. *et al.* “Hexagonal Molybdenum Trioxide”—Known for 100 Years and Still a Fount of New Discoveries. *Inorg. Chem.* **49**, 9400–9408 (2010).
8. Chiang, T. H. & Yeh, H. C. The Synthesis of α -MoO₃ by ethylene glycol. *Materials (Basel)*. **6**, 4609–4625 (2013).
9. Chithambararaj, A., Rajeswari Yogamalar, N. & Bose, A. C. Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α -MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. *Cryst. Growth Des.* **16**, 1984–1995 (2016).
10. Vila, M. *et al.* Intense luminescence emission from rare-earth-doped MoO₃ nanoplates and lamellar crystals for optoelectronic applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, (2014).
11. Yao, D. Di *et al.* Electrodeposited α - and β -Phase MoO₃ Films and Investigation of Their Gasochromic Properties. *Cryst. Growth Des.* **12**, 1865–1870 (2012).
12. Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Velmathi, S. & Chandra Bose, A. Preparation of h-MoO₃ and α -MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14761 (2013).
13. Paul, M., Dhanasekar, M. & Bhat, S. V. Silver doped h-MoO₃ nanorods for sonophotocatalytic degradation of organic pollutants in ambient sunlight. *Appl. Surf. Sci.* **418**, 113–118 (2017).
14. Dhanabal, R., Meher, D. K., Velmathi, S. & Chandra Bose, A. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Ruthenium Doped h-MoO₃. *Adv. Porous Mater.* **3**, 12–20 (2016).
15. Mishra, R. K. *et al.* Nickel germanide with rare earth interlayers for Ge CMOS applications. in *2013 IEEE International Conference of Electron Devices and Solid-state Circuits* 1–2 (2013). doi:10.1109/EDSSC.2013.6628107
16. Korthout, K., Smet, P. F. & Poelman, D. Rare earth doped core-shell particles as phosphor for warm-white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 2–5 (2011).
17. Sakr, E. S., Zhou, Z. & Bermel, P. High efficiency rare-earth emitter for thermophotovoltaic applications. *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).
18. Kenyon, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Prog. Quantum Electron.* **26**, 225–284 (2002).
19. Pearton, S. J., Norton, D. P. & Ren, F. The Promise and Perils of Wide-Bandgap Semiconductor Nanowires for Sensing, Electronic, and Photonic Applications. *Small* **3**, 1144–1150 (2007).
20. Ronning, C., Borschel, C., Geburt, S. & Niepelt, R. Ion beam doping of semiconductor nanowires. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **70**, 30–43 (2010).
21. Franco, N. *et al.* Enhanced red emission from praseodymium-doped GaN nanowires by defect engineering. *Acta Mater.* **61**, 3278–3284 (2013).
22. Song, Y., Zhao, Y., Huang, Z. & Zhao, J. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO₃, α -MoO₃* $\frac{1}{2}$ H₂O and h-/ α -MoO₃composites) and their photochromic properties study. *J. Alloys Compd.* **693**, 1290–1296 (2017).

23. Afsharpour, M., Mahjoub, A. & Amini, M. M. A nano-hybrid of molybdenum oxide intercalated by dithiocarbamate as an oxidation catalyst. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **18**, 472–476 (2008).
24. Chen, D. *et al.* Single-crystalline MoO₃ nanoplates: Topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *J. Mater. Chem.* **21**, 9332–9342 (2011).
25. Atuchin, V. V., Gavrilova, T. A., Kostrovsky, V. G., Pokrovsky, L. D. & Troitskaia, I. B. Morphology and structure of hexagonal MoO₃ nanorods. *Inorg. Mater.* **44**, 622 (2008).
26. Dieterle, M., Weinberg, G. & Mestl, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 812–821 (2002).
27. Murugan, R., Ghule, A., Bhongale, C. & Chang, H. Thermo-Raman investigations on structural transformations in hydrated MoO₃. *J. Mater. Chem.* **10**, 2157–2162 (2000).
28. Oyerinde, O. F., Weeks, C. L., Anbar, A. D. & Spiro, T. G. Solution structure of molybdic acid from Raman spectroscopy and DFT analysis. *Inorganica Chim. Acta* **361**, 1000–1007 (2008).
29. Petit, S., Righi, D., Madejova, J. & Decarreau, a. Interpretation of the infrared NH⁴⁺ spectrum of the NH⁴⁺-clays: application to the evaluation of the layer charge. *Clay Miner.* **34**, 543–549 (1999).
30. Petit, S., Righi, D. & Madejova, J. *Infrared spectroscopy of NH⁴⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge.* *Applied Clay Science* **34**, (2006).
31. Desai, N. & Mali, S. Chemically Grown MoO₃ Nanorods for Antibacterial Activity Study. *J. Nanomed. Nanotechnol.* **06**, (2015).
32. Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Bose, A. C. & Velmathi, S. Flower-like hierarchical h-MoO₃: New findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 1405–1414 (2013).
33. Wongkrua, P., Thongtem, T. & Thongtem, S. Synthesis of h- and α -MoO₃ by refluxing and calcination combination: Phase and morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization. *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
34. Moura, J. V. B. *et al.* Temperature-induced phase transition in h-MoO₃: Stability loss mechanism uncovered by Raman spectroscopy and DFT calculations. *Vib. Spectrosc.* **98**, 98–104 (2018).
35. Song, J., Ni, X., Zhang, D. & Zheng, H. Fabrication and photoluminescence properties of hexagonal MoO₃ rods. *Solid State Sci.* **8**, 1164–1167 (2006).
36. Łabanowska, M. Paramagnetic defects in MoO₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5385–5392 (1999).
37. Navas, I. *et al.* Growth and characterization of molybdenum oxide nanorods by RF magnetron sputtering and subsequent annealing. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, (2009).
38. Ressler, T., Walter, A., Huang, Z.-D. & Bensch, W. Structure and properties of a supported MoO₃-SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene. *J. Catal.* **254**, 170–179 (2008).
39. Huang, Z. *et al.* The modification of MoO₃ nanoparticles supported on mesoporous SBA-15: Characterization using X-ray scattering, N₂ physisorption, transmission electron microscopy, high-angle annular darkfield technique, Raman and XAFS spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **43**, 244–253 (2008).
40. Słoczyński, J. & Ressler, T. Kinetics and mechanism of MoO₃ reduction. Comments on ‘in situ XAS and XRD studies on the formation of mo suboxides during reduction of MoO₃. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7718–7720 (2002).
41. Ma, H. L. *et al.* Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7497–7500 (2007).
42. Vila, M., Díaz-Guerra, C. & Piqueras, J. Laser irradiation-induced α to δ phase transformation in Bi₂O₃ ceramics and nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 071905 (2012).
43. Desmarchelier, R., Lancry, M., Tian, J. & Poumellec, B. Chiroptical properties photo-induced by femtosecond laser irradiation in silica glass. *Appl. Phys. Lett.* **110**, (2017).
44. Dieterle, M. & Mestl, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 822–826 (2002).
45. Avrami, M. Kinetics of phase change. I: General theory. *J. Chem. Phys.* **7**, 1103–1112 (1939).
46. Avrami, M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J.*

- Chem. Phys.* **8**, 212–224 (1940).
47. Pradell, T., D, C., N, C. & Clavaguera - Mora, M. Diffusion controlled grain growth in primary crystallization : Avrami exponents revisited Diffusion controlled grain growth in primary crystallization : Avrami exponents revisited. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 3833–3844 (1998).
 48. Zheng, L., Xu, Y., Jin, D. & Xie, Y. Novel Metastable Hexagonal MoO₃ Nanobelts: Synthesis, Photochromic, and Electrochromic Properties. *Chem. Mater.* **21**, 5681–5690 (2009).
 49. Pan, W. *et al.* Structure, optical, and catalytic properties of novel hexagonal metastable h-MoO₃ nano- and microrods synthesized with modified liquid-phase processes. *Chem. Mater.* **22**, 6202–6208 (2010).
 50. Carpenne, E., Höche, D. & Schaaf, P. Fundamentals of Laser-Material Interactions BT - Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments. in (ed. Schaaf, P.) 21–47 (Springer Berlin Heidelberg, 2010). doi:10.1007/978-3-642-13281-0_3
 51. Pereira, D. R. *et al.* Electrical characterization of molybdenum oxide lamellar crystals irradiated with UV light and proton beams. *Surf. Coatings Technol.* **355**, 50–54 (2018).
 52. Morrison, C. A. & Leavitt, R. P. *Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals*. (North-Holland, 1982).
 53. Alcaraz, L., Isasi, J., Fernández, M. & Díaz-Guerra, C. Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of Y_{0.9}Eu_{0.1}V_{1-x}Cr_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.5) nanopowders. *Mater. Chem. Phys.* **145**, 18–26 (2014).
 54. Palneedi, H. *et al.* Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances. *Adv. Mater.* **30**, 1705148 (2018).

- CARACTERIZACIÓN DE MICROESTRUCTURAS DE h-MoO₃ Y SUS *COMPOSITES* -

Capítulo 8

8.1 Introducción.

El óxido de molibdeno hexagonal (h-MoO₃), como se ha mostrado en el capítulo anterior, es una fase metaestable dentro de la familia de óxidos de molibdeno. Dicha estabilidad está ligada a la presencia de iones NH⁴⁺, OH⁻ ó moléculas de agua en el interior de su estructura ¹⁻³. La presencia de estos iones da lugar a la formación de canales hexagonales con un radio aproximado de ~1.6 Å. Este tipo de estructura posee una química de intercalación muy versátil, ya que permite la intercalación de iones de Li⁺ o Na⁺ en su interior ². Además, tanto su conductividad eléctrica como iónica aumenta del orden de 500 veces respecto a la fase estable (α -MoO₃) ⁴. Por otro lado, se ha observado que la presencia de NH⁴⁺ estabiliza la estructura y mejora la capacidad de almacenamiento de energía respecto al α -MoO₃ en los procesos electroquímicos de carga y descarga ⁵. Esto, sumado a su alta capacidad teórica (1117 mA.h/g), le convierte en un candidato muy prometedor para el desarrollo de ánodos de baterías y supercondensadores.

Sin embargo, el h-MoO₃ aún tiene que hacer frente a ciertos problemas para su aplicación comercial en sistemas de almacenamiento de energía, tales como el daño asociado a los cambios de volumen inherentes a los procesos de inserción y desinserción de iones Li durante los ciclos de carga y descarga. Es bien conocido que una de las maneras de solventar estos problemas, en el caso de la fase α -MoO₃, es la síntesis de materiales compuestos con formas alotrópicas de carbono ⁶⁻⁸. Actualmente, existen pocos estudios sobre la obtención de materiales compuestos de h-MoO₃ con formas alotrópicas de carbono, limitándose estos a una síntesis hidrotermal ⁹ y la transformación de nanofibras de MoO₂@C en h-MoO₃@C ¹⁰.

En este capítulo, se detalla la caracterización de microestructuras de óxido de molibdeno hexagonal (h-MoO₃) y sus materiales compuestos con grafeno, grafito y GO, obtenidos por primera vez mediante un proceso de precipitación química. Debido a la metaestabilidad del h-MoO₃, toda la caracterización se ha realizado en condiciones muy controladas que evitasen la posible degradación de las muestras y su consiguiente transformación en α -MoO₃.

8.2 Caracterización morfológica y estructural.

Las imágenes SEM de las muestras de h-MoO₃ y sus *composites* se muestran en la Figura 8.1. En ellas se pueden observar, en todos los casos, *micro-rods* hexagonales con caras bien definidas, anchuras comprendidas entre 1 y 5 μm y longitudes inferiores a 6 μm . Este tipo de morfología se ha descrito previamente para este material obtenido por nuestra ruta de síntesis ^{2,3,11}.

En el caso de los *composites* con grafito (Figura 8.1 .(b)), se puede observar como los *micro-rods* se depositan sobre las láminas del compuesto de carbono. Sin embargo, en el caso de los *composites* con grafeno y con GO (Figura 8.1. (c) y (d), respectivamente), además de quedar depositados sobre los mismos, los *micro-rods* también quedan recubiertos por las láminas de carbono. Se ha observado que este último tipo de morfología es realmente ventajosa a la hora de mejorar la capacidad de almacenamiento en baterías de h-MoO₃ ¹².

Además, se han realizado análisis EDS de las muestras, como pueden observarse como *inset* de cada imagen de la Figura 8.1, donde se corrobora que en el caso de los *composites* aumenta la señal del carbono y no se encuentra ninguna señal que no corresponda a Mo, O y C, lo que indica la pureza de las muestras obtenidas. Cabe destacar que en el caso del *composite* con grafito, la intensidad de la señal de carbono es muy dependiente de la zona de medida, indicando esto una distribución no homogénea del carbono en el *composite*.

Para el estudio de las fases de óxido de molibdeno formadas durante el proceso de síntesis, se realizaron medidas de difracción de rayos X (Figura 8.2). La estructura cristalina de todas las muestras se puede indexar con la fase hexagonal del óxido de molibdeno (JCPDS 1-078-1027) con parámetros de red $a = 10.568 \text{ \AA}$ y $c = 3.726 \text{ \AA}$, grupo espacial P6₃/m. No se detectó la existencia de fases secundarias de otros óxidos de molibdeno.

En el caso de los *composites* con grafito y grafeno, se puede observar la contribución correspondiente a los mismos (JCPDS 96-901-2231) señalada con un asterisco en la Figura 8.2. Cabe destacar que mediante esta técnica no se pudo detectar el óxido de grafeno, lo que cabe atribuir a su baja cristalinidad y, por tanto, a su inapreciable contribución al patrón de difracción.

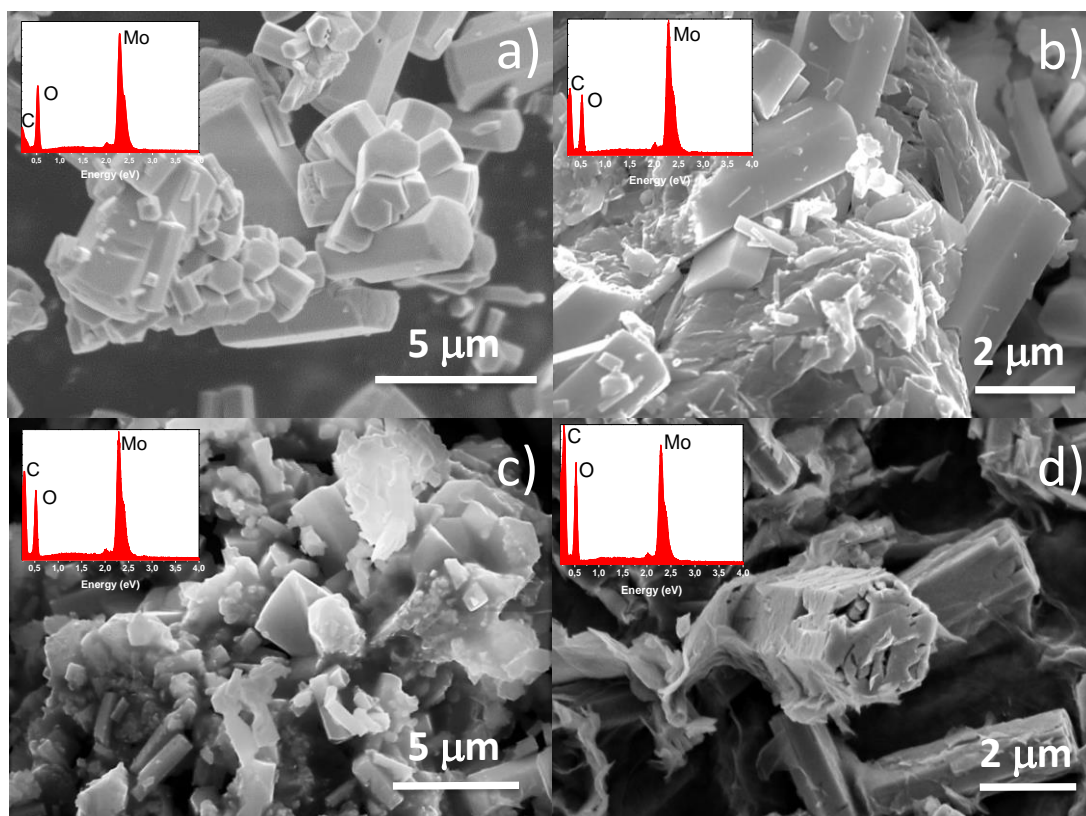


Figura 8.1. Imágenes SEM de micro-rods de h-MoO_3 (a) y sus *composites* con grafito (b), grafeno (c) y óxido de grafeno (d). En el *inset* de cada una se muestra un espectro EDS representativo de la muestra.

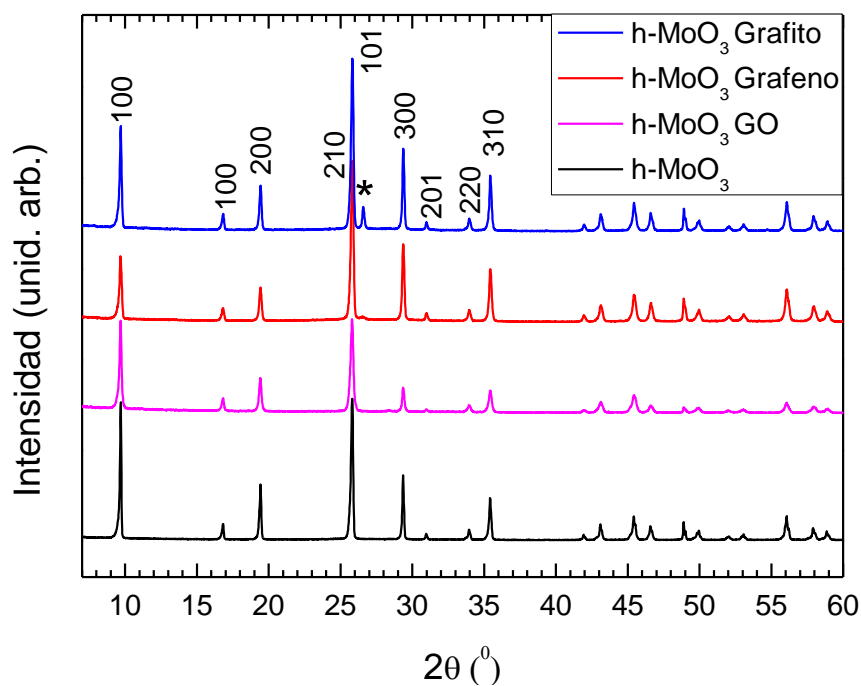


Figura 8.2. XRD de los micro-rods de h-MoO_3 (negro), y sus *composites* con grafito (azul), grafeno (rojo) y GO (rosa). Los principales índices de Miller correspondientes al h-MoO_3 se señalan en negro, mientras que la contribución del carbono se marca con *.

Estas medidas fueron complementadas mediante espectroscopía Raman. El espectro típico de los *micro-rods* de h-MoO₃ se muestra en la Figura 8.3. (a). En este se pueden observar picos centrados en 116, 133, 162, 173, 219, 248, 314, 396, 413, 492, 689, 889, 900, 914, y 974 cm⁻¹, todos ellos característicos del h-MoO₃^{3,13}. Nuevamente, no se encontraron picos correspondientes a otros óxidos de molibdeno, corroborando los resultados obtenidos mediante XRD. Los espectros Raman característicos de los *composites* se presentan en la Figura 8.3. (b). En ellos podemos observar la suma de los espectros del h-MoO₃ con los característicos de la forma alotrópica de carbono correspondiente¹⁴⁻¹⁶.

En la caso del *composite* con grafito, se observa cierta inhomogeneidad en las medidas, ya que se obtienen diferentes relaciones de intensidad entre el h-MoO₃ y el grafito, dependiendo de la zona de medida. Esto se debe, como se comprobó mediante SEM, a la irregular distribución del compuesto de carbono en esta muestra.

En el *composite* con grafeno, se observa un ligero ensanchamiento de las bandas D y G, lo que indica la formación de nuevas bandas conocidas como D* (~1150 cm⁻¹) y D** (~1500 cm⁻¹). Estas bandas son características del espectro Raman del óxido de grafeno y, aunque se desconoce su origen exacto, están principalmente relacionadas con la presencia de carbonos desordenados. Frecuentemente, se han asociado a vibraciones debidas a carbonos hidrogenados (C-H) y/o ruptura de la simetría sp² debida al enlace de la red con grupos funcionales, tales como grupos hidroxilos u oxígenos^{17,18}. Esto indicaría una oxidación parcial del grafeno durante la síntesis.

Finalmente, en el *composite* con óxido de grafeno se observan, además de las bandas características del mismo, una serie de oscilaciones a lo largo de todo el espectro. Estas son debidas a la vibración de los grupos funcionales que se encuentran entre las láminas de GO (-OH, -OOH, =O, etc.)¹⁸. También se puede observar en este espectro la ausencia de la banda 2D, posiblemente a consecuencia de la ruptura de la simetría sp² debido a la formación de enlaces con grupos funcionales¹⁸. Esto indica que el proceso de síntesis no ha reducido el GO. La presencia de dichos grupos funcionales (hidroxilos, alcoholes, oxígenos, etc.) es muy favorable para la obtención del *composite*, ya que provoca una mayor separación entre las láminas de óxido de grafeno y por tanto una mejor intercalación de las mismas con el h-MoO₃.

Para conocer el estado de oxidación del Mo en esta fase, se realizaron medidas de XPS con radiación sincrotrón. Para ello se midieron los espectros correspondientes a los niveles 3d del molibdeno, además del nivel 1s del oxígeno para todas las muestras de h-MoO₃, obteniéndose resultados análogos en las cuatro muestras. En la Figura 8.4. (a) se muestra el espectro del nivel 3d del molibdeno.

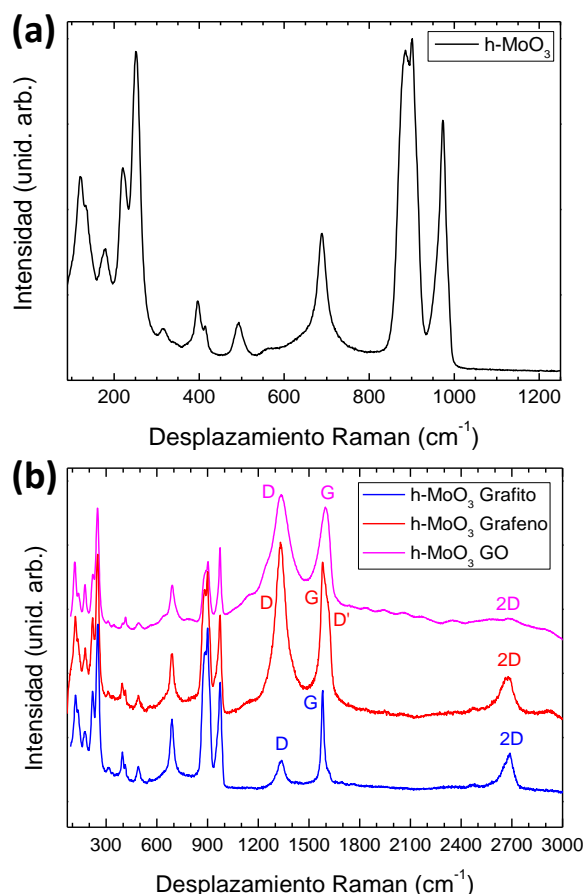


Figura 8.3. Espectros Raman correspondientes a (a) micro-rods de h-MoO₃ y (b) sus composites con grafito (azul), grafeno (rojo) y GO (rosa).

A partir de su deconvolución, encontramos una única contribución de dos picos centrados en 236.2 y 233.3 eV con anchuras a media altura menores de 1 eV. Este análisis revela la presencia de un único estado de oxidación para el molibdeno, el 6^{+} ¹⁹. Otro nivel de especial interés para estas muestras es el correspondiente al 1s del nitrógeno, ya que nos puede permitir estudiar la presencia de iones amonio dentro de nuestras muestras. Este se encuentra a una energía de enlace de ~400 eV²⁰, energía muy próxima al nivel 3p de molibdeno. De modo que se optó por realizar la medida completa de estos dos niveles. La deconvolución y el estudio de los mismos (Figura 8.4. (b)) confirmó, por un lado, la única presencia de Mo^{6+} , lo que se deduce de la deconvolución del doblete del nivel 3p del Mo, donde obtenemos una única contribución de dos picos centrados en 415.9 y 381.8 eV, con anchuras a media altura próximas a 2eV²¹. Por otro lado, reveló la presencia de iones NH_4^{+} en nuestras muestras, a partir del estudio del nivel 1s del nitrógeno. En él se observó la presencia de un único pico centrado en 401.5 eV, energía de enlace propia de dichos iones^{20,22,23}. Hasta donde sabemos, es la primera vez que se demuestra la presencia de iones NH_4^{+} en h-MoO₃ mediante XPS, lo cual corrobora los resultados obtenidos en el capítulo anterior mediante FTIR. Cabe destacar que la ratio entre la intensidad relativa de los picos de Mo^{6+} del nivel 3p y el pico correspondiente al NH_4^{+} se mantiene constante en las cuatro muestras, lo que evidencia que la presencia de las fases

alotrópicas de carbono durante la síntesis no afecta a la incorporación de estos iones en la formación de la fase hexagonal. La deconvolución del espectro 1s del oxígeno muestra un único pico asociado a un enlace Mo-O (530.6 eV). Por otra parte, en todas las muestras se encontró una fuerte contribución de un segundo pico, centrado en 531.4 eV, asociado a enlaces del tipo hidroxilo (-OH), lo que confirma su presencia en nuestro material^{24,25}. La deconvolución de este espectro para la muestra de h-MoO₃ se presenta en la Figura 8.4.(c).

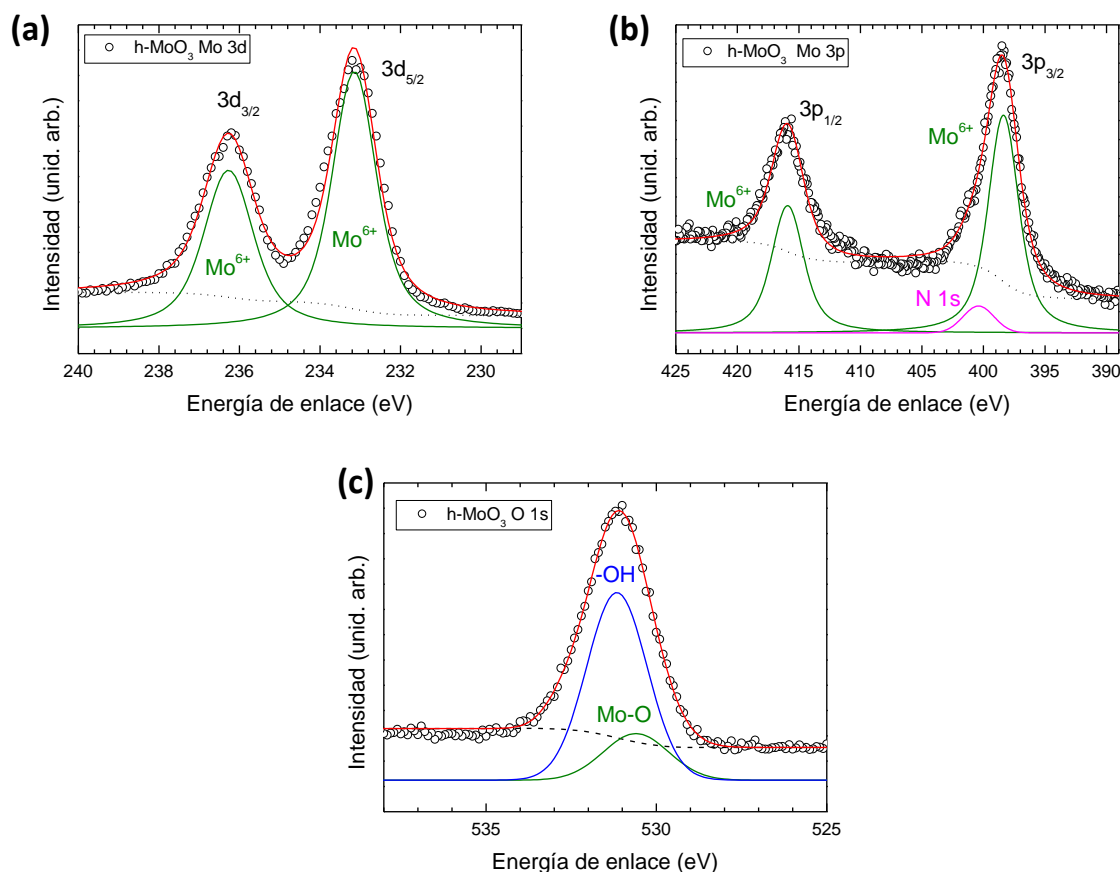


Figura 8.4. Espectros XPS de la muestra de h-MoO₃. (a) Nivel Mo 3d, (b) Mo 3p y N 1s y (c) O 1s.

En el caso de los *composites*, también se midió y se estudió en detalle el nivel 1s del carbono. En la Figura 8.5 .(a), (b) y (c), se encuentra la deconvolución del mismo para los *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno, respectivamente. Se observa una fuerte contribución de enlaces sp^2 en los *composites* con grafito y grafeno. Sin embargo, en el caso del grafeno encontramos además una contribución no despreciable, centrada en 285.2 eV, correspondiente a la energía de enlace de grupos C-OH. Esto corrobora los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, donde se observó como el grafeno había resultado parcialmente oxidado tras la síntesis. Finalmente, en el caso del *composite* con GO aparecen contribuciones adicionales debidas a la presencia de grupos funcionales en su estructura. En concreto, se observan tres bandas centradas en 286.9 eV (C-OH/C-O), 288.9 eV (C=O) y 291 eV (O-

C=O). La presencia de estos grupos funcionales supone una ruptura de la simetría sp^2 de la red, lo que induce la aparición de un pico intenso centrado en 285.1 eV, correspondiente a la energía de enlace para carbono sp^3 ^{26–28}. Estas contribuciones se corroboran con la deconvolución del nivel 1s del oxígeno de esta misma muestra (Figura 8.5. (d)), dónde se pueden observar los picos propios de la fase de h-MoO_3 , centrados en 530.6 eV (Mo-O) y 531.5 eV ($-\text{OH}$), y las contribuciones debidas a los oxígenos enlazados al carbono del GO, centrados en 532.6 eV (C-O-C) y 535.2 eV (Q=C-O) ²⁷.

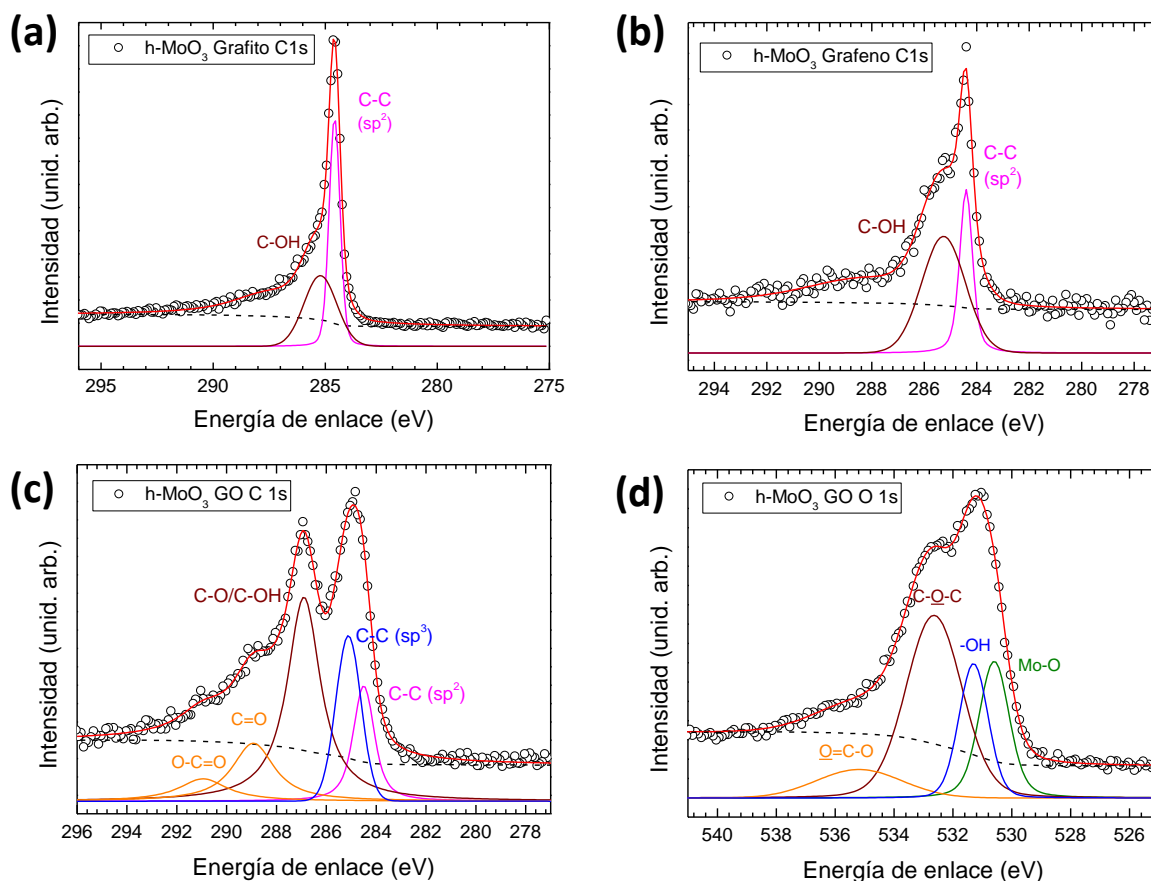


Figura 8.5. Espectros XPS del nivel C 1s medidos en los micro-rods de h-MoO_3 con (a) grafito, (b) grafeno y (c) GO. (d) espectro XPS del nivel O 1s de los micro-rods de h-MoO_3 con GO.

Por otro lado, también se midió la banda de valencia de las cuatro muestras. En la Figura 8.6. (a) se presenta la banda de valencia del h-MoO_3 . Hasta dónde conocemos, este es el primer espectro que se reporta de la banda de valencia de la fase hexagonal. En ella podemos observar la señal proveniente del O 2p, la cual se puede deconvolucionar en 3 bandas centradas en 4.90, 7.20 y 9.36 eV, siendo la segunda la contribución dominante. Esta estructura es similar a la previamente reportada para la fase alfa, dónde estas tres contribuciones se atribuyen a los tres diferentes tipos de oxígeno presentes en la muestra ²⁹. En el caso del $\alpha\text{-MoO}_3$, la banda situada a menor energía se atribuye a los oxígenos situados a lo largo de la dirección 001 en las cadenas de MoO_4^- . La banda central se atribuye a los oxígenos terminales que presentan la

longitud de enlace más corta y el orden de enlace más alto. Por último, la última banda centrada a mayor energía se asigna a los oxígenos enlazados antisimétricamente en las cadenas de MoO₄⁻²⁹.

En la Figura 8.6. (b) se presentan las bandas de valencia de los tres *composites*. Se puede observar que estas son similares entre sí y similares también a la de la muestra de h-MoO₃. En particular, el *composite* con grafito presenta una contribución idéntica a la de la muestra de h-MoO₃, lo cual indica que el grafito no presenta ninguna contribución adicional en la señal del O 2p. En el caso de los *composites* con grafeno y GO, podemos encontrar pequeñas diferencias con respecto a la muestra de referencia. En concreto, se puede observar como la banda de valencia de estos queda ligeramente desplazada hacia valores más cercanos al nivel de Fermi, lo que se ve reflejado en una pequeña disminución del tamaño del *gap* (~ 0.1 eV). Por otro lado, también se puede observar como los pesos relativos de las distintas contribuciones de los oxígenos varían con respecto a la muestra de referencia. En concreto, se observa cómo la intensidad relativa de la contribución a menor energía (4.90 eV) aumenta con respecto a las otras dos bandas. Este hecho se ha observado previamente en *composites* con grafeno y GO, y se atribuye a la contribución correspondiente a las especies de oxígenos presentes en las formas alotrópicas de carbono^{30,31}. Hecho que se encuentra de acuerdo con las especies de oxígeno encontradas anteriormente en XPS para ambos *composites*.

Cabe destacar que en ninguna de las muestras se encontraron máximos relacionados con vacantes de oxígeno, los cuales aparecen como pequeñas bandas situadas alrededor del nivel de Fermi (~2 eV) y se deben a la señal del Mo 4d y 5s^{29,32,33}. Este resultado también se encuentra de acuerdo con los resultados obtenidos en XPS, donde sólo se observaron bandas correspondientes al estado de oxidación 6+.

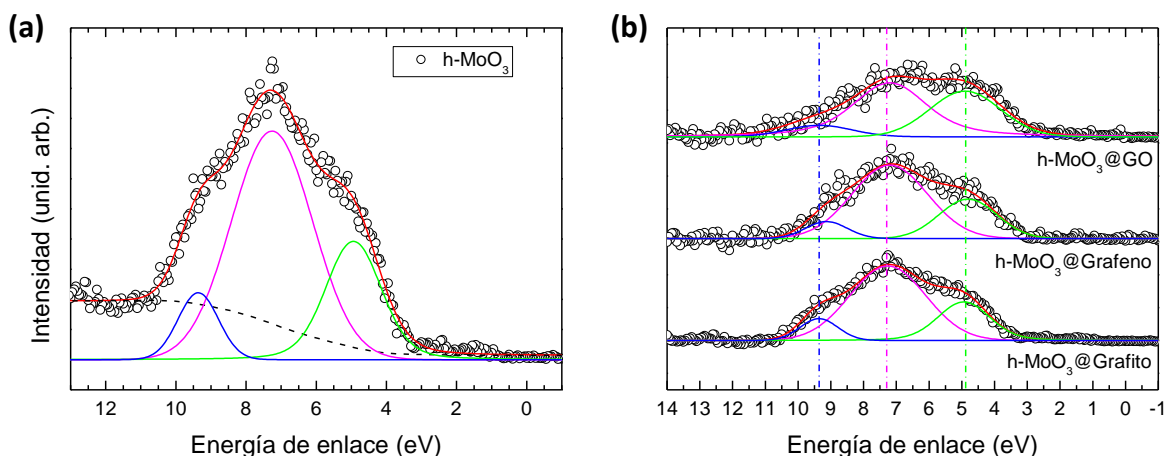


Figura 8.6. Banda de valencia de (a) h-MoO₃ y (b) sus *composites* con grafito, grafeno y GO.

8.3 Caracterización óptica.

A la vista de los resultados obtenidos en las medidas de la banda de valencia, se realizaron medidas de espectroscopía UV-VIS en reflectancia difusa para determinar el *gap* óptico de nuestros materiales. En la Figura 8.7 se presentan los espectros obtenidos representados mediante la función de Kubelka-Munk y la correspondiente estimación del *gap* mediante el método de Tauc³⁴. En la Tabla I se muestran los resultados obtenidos para el *gap* de las cuatro muestras.

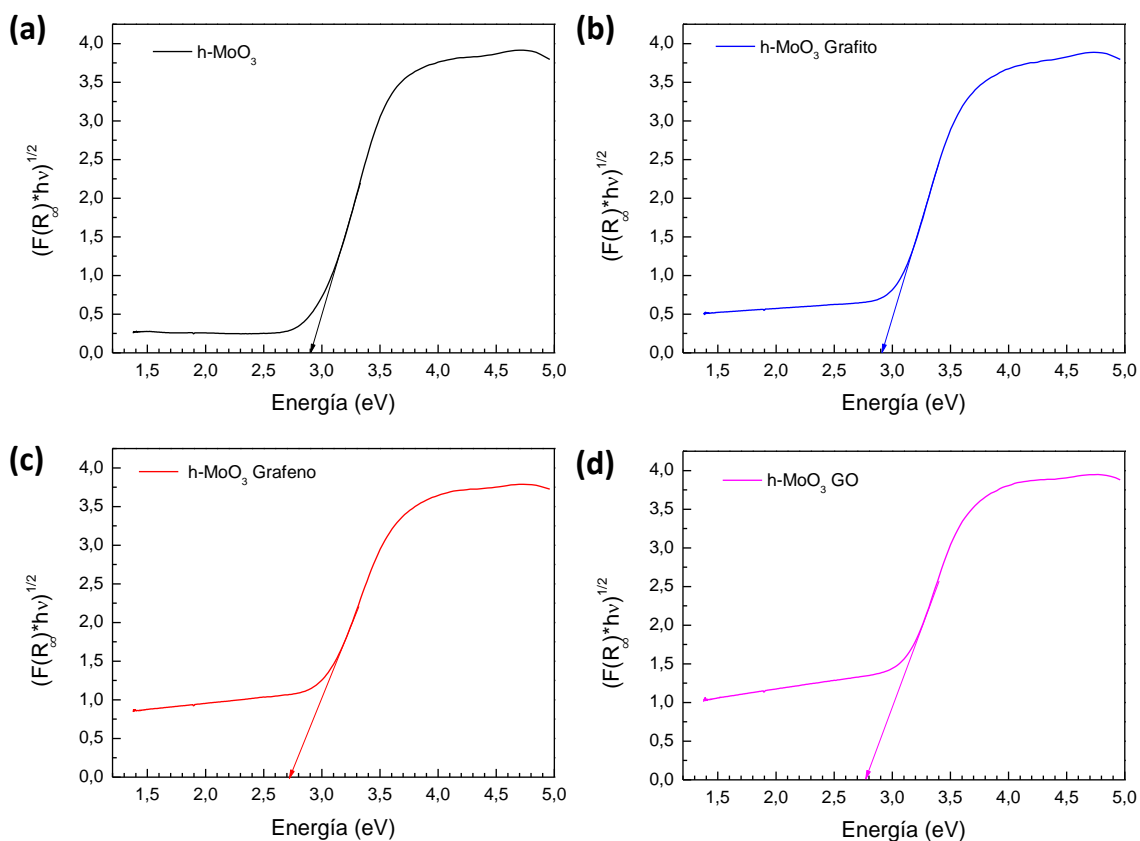


Figura 8.7. Función de Kubelka Munk frente a la energía del fotón de las muestras (a) h-MoO₃, (b) h-MoO₃ Grafito, (c) h-MoO₃ Grafeno y (d) h-MoO₃ GO.

Tabla I. Valores del *gap* óptico obtenido para las muestras de h-MoO₃ y sus *composites*.

	Energía del <i>gap</i> (eV)
h-MoO ₃	2.92
h-MoO ₃ Grafito	2.91
h-MoO ₃ Grafeno	2.74
h-MoO ₃ GO	2.76

Podemos observar que en el caso del h-MoO₃ y su *composite* con grafito, el *gap* es de 2.9 eV (resultado similar al obtenido en estudios previos¹), mientras que en el caso de los *composites* con grafeno y con GO este se ve ligeramente reducido a ~2.7 eV. Este

resultado está de acuerdo con las medidas XPS de la banda de valencia. Un estrechamiento similar se ha observado previamente en *composites* de formas alotrópicas de carbono con óxidos metálicos semiconductores, atribuyéndose su origen a la interacción electrostática de los óxidos con los defectos presentes en la red de grafeno o con los grupos funcionales presentes en el GO^{35,36}.

Para conocer las propiedades ópticas del material, se realizaron medidas de fotoluminiscencia. Las medidas de PL se realizaron con un láser UV ($\lambda = 325 \text{ nm} \equiv 3.81 \text{ eV}$), ya que este posee una energía mayor que la del intervalo de energías prohibidas de las muestras (2.7-2.9 eV, según lo obtenido anteriormente) y es por tanto es capaz de inducir de manera efectiva la emisión en las mismas.

En la Figura 8.8 se muestra el espectro de PL característico de las muestras de h-MoO₃ y sus *composites*, siendo este muy similar en los cuatro casos. Podemos observar dos bandas de emisión, una centrada en aproximadamente 410 nm (3.02 eV), correspondiente a transiciones cercanas al borde de banda^{37,38}; y una segunda banda compleja, centrada aproximadamente en 650 nm (1.91 eV). El origen exacto de esta banda se desconoce, pero al igual que en otros óxidos de molibdeno, ha sido atribuida a transiciones radiativas en las que participan niveles aceptores relacionados con átomos de oxígeno en superficie, tal y como se describió en el capítulo anterior^{25,37,38}. Cabe destacar que el caso del *composite* con GO, aparece una pequeña banda situada en aproximadamente 360 nm (3.44 eV), como puede verse con más claridad en la Figura 8.8. (b). Esta banda se ha observado previamente en el óxido de grafeno, pero siempre en muestras altamente reducidas^{39,40}. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante otras técnicas de caracterización (Raman, XPS), indican que nuestro óxido de grafeno no se encuentra significativamente reducido, pudiendo atribuirse esta contribución a una reducción generada *in-situ* por el láser UV^{41,42} durante la realización de la medida.

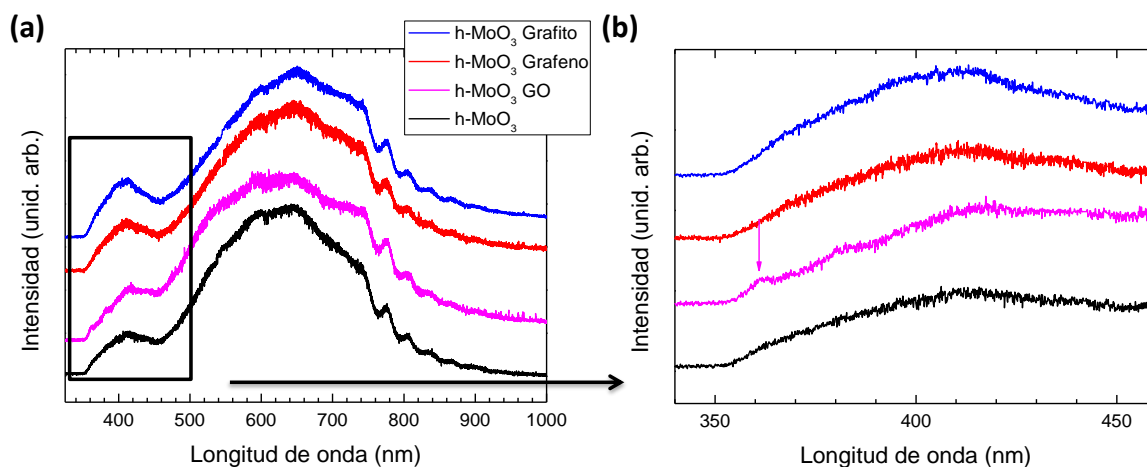


Figura 8.8. Espectros de PL de las muestras de h-MoO₃ (negro), h-MoO₃ GO (rosa), h-MoO₃ grafeno (rojo) y h-MoO₃ grafito (azul) en el rango comprendido entre (a) 325 - 1000 nm y (b) 325 - 500nm.

8.4 Referencias.

1. Chithambararaj, A. & Bose, A. C. Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO₃ nanocrystals of one dimensional structure. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 585–592 (2011).
2. Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Velmathi, S. & Chandra Bose, A. Preparation of h-MoO₃ and α-MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14761 (2013).
3. Lunk, H.-J. *et al.* “Hexagonal Molybdenum Trioxide”—Known for 100 Years and Still a Fount of New Discoveries. *Inorg. Chem.* **49**, 9400–9408 (2010).
4. Chithambararaj, A., Rajeswari Yogamalar, N. & Bose, A. C. Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α-MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. *Cryst. Growth Des.* **16**, 1984–1995 (2016).
5. Kumar, V., Wang, X. & Lee, P. S. Formation of hexagonal-molybdenum trioxide (h-MoO₃) nanostructures and their pseudocapacitive behavior. *Nanoscale* **7**, 11777–11786 (2015).
6. Liu, C.-L., Wang, Y., Zhang, C., Li, X.-S. & Dong, W.-S. In situ synthesis of α-MoO₃/graphene composites as anode materials for lithium ion battery. *Mater. Chem. Phys.* **143**, 1111–1118 (2014).
7. Lee, H.-J., Shim, H.-W., Kim, J.-C. & Kim, D.-W. Mo-MoO₃-graphene nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries: scalable, facile preparation and characterization. *Electrochim. Acta* **251**, 81–90 (2017).
8. Zhou, J. *et al.* The synthesis of shape-controlled α-MoO₃/graphene nanocomposites for high performance supercapacitors. *New J. Chem.* **39**, 8780–8786 (2015).
9. Tang, Q., Wang, L., Zhu, K., Shan, Z. & Qin, X. Synthesis and electrochemical properties of h-MoO₃/graphene composite. *Mater. Lett.* **100**, 127–129 (2013).
10. Chen, Z. *et al.* In-situ phase transition to form porous h-MoO₃@C nanofibers with high stability for Li + / Na + storage. *Sci. China Mater.* **60**, 755–765 (2017).
11. Zheng, L., Xu, Y., Jin, D. & Xie, Y. Novel Metastable Hexagonal MoO₃ Nanobelts: Synthesis, Photochromic, and Electrochromic Properties. *Chem. Mater.* **21**, 5681–5690 (2009).
12. Li, D. *et al.* Synthesis of ternary graphene/molybdenum oxide/poly(p-phenylenediamine) nanocomposites for symmetric supercapacitors. *RSC Adv.* **5**, 98278–98287 (2015).
13. Atuchin, V. V., Gavrilova, T. A., Kostrovsky, V. G., Pokrovsky, L. D. & Troitskaia, I. B. Morphology and structure of hexagonal MoO₃ nanorods. *Inorg. Mater.* **44**, 622 (2008).
14. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
15. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
16. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
17. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
18. Kaniyoor, A. & Ramaprabhu, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv.* **2**, 0–13 (2012).
19. Inzani, K., Nematollahi, M., Selbach, S. M., Grande, T. & Vullum-Bruer, F. Progression of reduction of MoO₃ observed in powders and solution-processed films. *Thin Solid Films* **626**, 94–103 (2017).
20. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E. & Moulder, J. F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. (1979). doi:10.1002/sia.740030412
21. Wu, H. & Lian, K. *The Development of Pseudocapacitive Molybdenum Oxynitride Electrodes for Supercapacitors.* *ECS Transactions* **58**, (2014).
22. Pan, X. *et al.* A facile route to graphite-tungsten nitride and graphite-molybdenum nitride nanocomposites and their ORR performances. *Ceram. Int.* **42**, 16017–16022 (2016).

23. Zakharova, G. S. *et al.* Structural, electronic properties of microscale (NH₄)₂V₃O₈ fabricated using a novel preparation method. *J. Phys. Chem. Solids* **101**, 58–64 (2017).
24. Ahmad, Z. *et al.* Instability in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells due to elemental migration and chemical composition changes. *Scientific Reports* **7**, (2017).
25. Song, J., Ni, X., Zhang, D. & Zheng, H. Fabrication and photoluminescence properties of hexagonal MoO₃ rods. *Solid State Sci.* **8**, 1164–1167 (2006).
26. Díaz, J., Paolicelli, G., Ferrer, S. & Comin, F. Separation of the sp³ and sp² components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films. *Phys. Rev. B* **54**, 8064–8069 (1996).
27. Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P. & Hamilton, J. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17009–17019 (2011).
28. Zhao, F. *et al.* Graphene-Nanodiamond Heterostructures and their application to High Current Devices. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
29. Tokarz-Sobieraj, R. *et al.* Properties of oxygen sites at the MoO₃(010) surface: Density functional theory cluster studies and photoemission experiments. *Surf. Sci.* **489**, 107–125 (2001).
30. Zhou, Y. *et al.* Role of graphene on the band structure and interfacial interaction of Bi₂WO₆/graphene composites with enhanced photocatalytic oxidation of NO. *J. Mater. Chem. A* **2**, 16623–16631 (2014).
31. Chuang, C. H. *et al.* Chemical Modification of Graphene Oxide by Nitrogenation: An X-ray Absorption and Emission Spectroscopy Study. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).
32. Inzani, K. *et al.* Electronic properties of reduced molybdenum oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 9232–9245 (2017).
33. Fleisch, T. H. & Mains, G. J. An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO₃ and WO₃. *J. Chem. Phys.* **76**, 780–786 (1982).
34. Jansson, I., Suárez, S., García-García, F. J. & Sánchez, B. ZSM-5/TiO₂ Hybrid Photocatalysts: Influence of the Preparation Method and Synergistic Effect. *Top. Catal.* **60**, 1171–1182 (2017).
35. Jiang, N. *et al.* Reduced graphene oxide-CdS nanocomposites with enhanced visible-light photoactivity synthesized using ionic-liquid precursors. *New J. Chem.* **38**, 4312–4320 (2014).
36. Sakthivel, S. & Kisch, H. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 4908–4911 (2003).
37. Song, Y., Zhao, Y., Huang, Z. & Zhao, J. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO₃, α-MoO₃*½H₂O and h-/α-MoO₃composites) and their photochromic properties study. *J. Alloys Compd.* **693**, 1290–1296 (2017).
38. Wongkrua, P., Thongtem, T. & Thongtem, S. Synthesis of h- and α -MoO₃ by refluxing and calcination combination: Phase and morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization. *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
39. Shang, J. *et al.* The origin of fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* **2**, 1–8 (2012).
40. Chien, C. T. *et al.* Tunable photoluminescence from graphene oxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 6662–6666 (2012).
41. Wu, T., Liu, S., Li, H., Wang, L. & Sun, X. *Production of Reduced Graphene Oxide by UV Irradiation. Journal of nanoscience and nanotechnology* **11**, (2011).
42. Guardia, L. *et al.* UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation. *Carbon N. Y.* **50**, 1014–1024 (2012).

- APLICACIÓN EN ÁNODOS DE BATERÍAS DE ION LITIO -

Capítulo 9

9.1 Introducción.

En los últimos años se ha multiplicado el número de estudios y ensayos relativos al desarrollo de materiales para la fabricación de una nueva generación de baterías capaces de cubrir las crecientes necesidades energéticas de la sociedad actual. En este marco, uno de los principales intereses tecnológicos es el desarrollo de baterías recargables o secundarias. Una batería ideal debe poseer una alta capacidad de carga específica, alta ciclabilidad, elevada densidad de potencia y bajo coste ¹. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se han desarrollado diferentes tipos de baterías, dentro de las cuales destacan las baterías de ion litio ². La mejora y la búsqueda de nuevos materiales para su implementación en dichas baterías constituyen, por tanto, un campo de investigación muy activo en los últimos años. En concreto, se ha observado que los óxidos semiconductores son potenciales candidatos para su implementación y mejora en los ánodos de las baterías de ion litio. Esto se debe a que presentan capacidades teóricas muy competitivas ($> 900 \text{ mA.h/g}$) y son, además, materiales generalmente abundantes en la naturaleza, no tóxicos y de bajo coste ³. Sin embargo, se ha observado que estos materiales presentan muy baja estabilidad electroquímica, generalmente asociada a su baja conductividad y la baja tolerancia a los cambios de volumen que experimentan durante los procesos de carga/descarga ¹.

Para solventar estos problemas se han seguido diferentes estrategias, entre las que destacan la obtención de dichos óxidos en la escala nanométrica ^{4,5} y la síntesis de *composites* con distintas formas alotrópicas de carbono ⁶⁻⁸. Dichos *composites*

aumentan la conductividad del material y aportan mayor estabilidad estructural durante los ciclos consecutivos de carga/descarga.

Uno de los principales objetivos de esta tesis ha sido la síntesis de los diferentes *composites* con α -Fe₂O₃, Cr₂O₃ y h-MoO₃, descritos a lo largo de los anteriores capítulos, para su potencial aplicación como materiales para ánodos de baterías de ion litio. Este capítulo se centrará, por tanto, en el estudio detallado de su comportamiento electroquímico, el cual se tratará de correlacionar con las propiedades estructurales que hemos observado en su caracterización previa.

9.1.1 Conceptos básicos de una batería de ion litio.

Podemos definir una batería como un dispositivo capaz de transformar la energía química contenida en los materiales activos que la conforman, en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación-reducción espontáneas. Las baterías están integradas por unidades básicas conocidas como celdas electroquímicas, las cuales están constituidas por tres componentes: dos electrodos (en los cuales se deposita el material activo) y un electrolito ^{9,10}. En el electrodo negativo o ánodo tiene lugar la oxidación durante la descarga, liberando los electrones al circuito externo. En el electrodo positivo o cátodo ocurre la reducción durante la descarga, recibiendo los electrones a través del circuito externo. El electrolito se empapa en un material separador, el cual a su vez es un elemento aislante entre los electrodos que impide que se cortocircuiten, pero permite la conducción iónica. El electrolito es un conductor iónico que permite el movimiento de iones entre cátodo y ánodo.

En el caso de las baterías de ion-litio, su funcionamiento se basa en la inserción/desinserción de iones Li⁺ en la estructura cristalina de los materiales activos que constituyen los electrodos. Es decir, en este caso durante la carga y bajo la acción de la energía suministrada por la corriente eléctrica, los iones de Li⁺ se desinsertan del cátodo, pasan por el electrolito y a continuación se insertan en el ánodo. En la descarga, ocurre la reacción contraria de manera espontánea, de tal manera que los iones de Li⁺ pasan del ánodo al cátodo a través del electrolito y se libera la energía eléctrica acumulada ¹⁰, tal y como se representa en la Figura 9.1.

Los materiales de los electrodos deben presentar: una alta capacidad específica, densidad de carga elevada, un alto voltaje de celda; proveniente de un potencial alto en el cátodo y bajo en el ánodo referente a la reacción de reducción-oxidación y una alta reversibilidad electroquímica ¹¹.

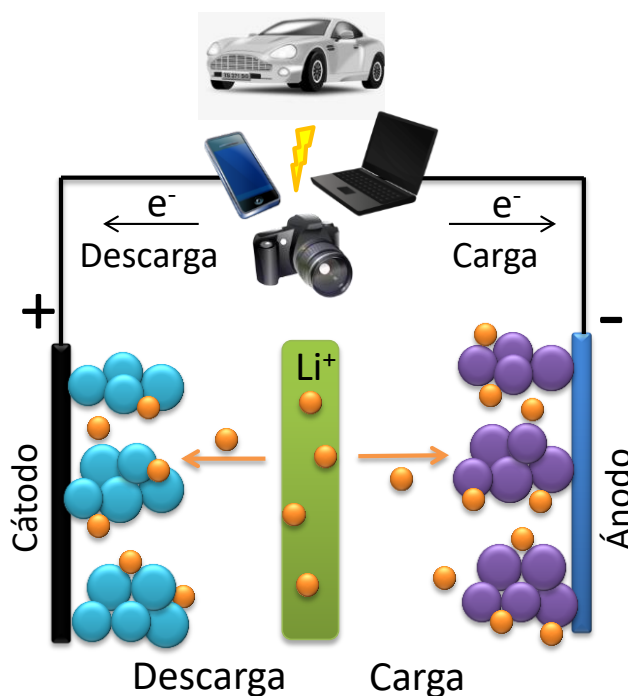


Figura 9.1. Esquema del funcionamiento de una batería de ion litio.

Es importante también hablar del electrolito, el cual está formado por un disolvente y una sal que permite el transporte de los iones entre el ánodo y el cátodo. En nuestro caso, como se explicó en el capítulo 2, la sal de litio es el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) y el disolvente es una mezcla de carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etileno (EC) al 50%. Durante el ciclado de las baterías, el electrolito suele descomponerse y reaccionar parcialmente con la superficie del material activo anódico, dando lugar a la formación de una capa pasivante denominada SEI (*Solid-Electrolyte Interface*). Aunque inicialmente se pensó que la presencia de dicha capa era perjudicial para el funcionamiento de las baterías, se ha demostrado que su presencia consigue evitar que la descomposición del electrolito continúe y, por tanto, se termine agotando en los sucesivos ciclos. Por otro lado, evita también la co-intercalación de los iones litio solvatados ¹². Se ha comprobado, además, que el SEI se forma principalmente durante la primera descarga, provocando un consumo de litio que contribuye a una pérdida de la capacidad inicial, conocida como ICL (*Initial Capacity Loss*) ¹³. En el caso del LiPF_6 disuelto en EC y DMC, las especies mayoritarias que conforman el SEI son $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, $(\text{CH}_2\text{OLi})_2$, Li_2CO_3 y $\text{Li}(\text{OH})$ ¹⁴.

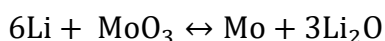
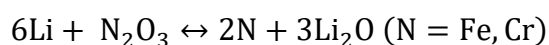
9.1.2 Materiales anódicos y reacciones de conversión.

Para que un material sea un buen ánodo para una batería de ion litio, se requiere que el potencial de inserción y extracción del litio sea lo más bajo posible y que la cantidad de litio que se pueda insertar sea la mayor posible ^{11,15}. Podemos dividir los materiales anódicos de las baterías de ion litio en tres grupos: materiales de inserción-

desinserción, tales como el grafito, materiales que se basan en las aleaciones con el litio, como por ejemplo las aleaciones con siliconas y los materiales de conversión, donde destacan los óxidos metálicos ¹.

En concreto, hasta el momento el grafito ha sido el material anódico más utilizado en baterías de ion litio. Su funcionamiento electroquímico se basa en la intercalación/desintercalación reversible de los iones de litio entre sus monocapas de carbono. Este nos ofrece una capacidad teórica de 372 mA.h/g ¹⁶, suficiente para cubrir la demanda de los dispositivos electrónicos portátiles hasta el momento. Sin embargo, para el desarrollo de nuevos dispositivos más eficientes y con mayor autonomía, es indispensable buscar nuevos materiales que aporten capacidades más elevadas.

En nuestro caso, los materiales utilizados (α -Fe₂O₃, Cr₂O₃, h-MoO₃ y sus respectivos *composites* descritos en los Capítulos 3, 5 y 8 respectivamente) actúan como ánodos de conversión (reducción total de los óxidos en metal y formación de Li₂O) ⁴. Las reacciones de conversión que tendrán lugar en nuestro caso vendrán dadas por:



Los valores de capacidad específica teórica son 1007, 1058 y 1117 mA.h/g para α -Fe₂O₃, Cr₂O₃ y h-MoO₃ respectivamente, valores que aproximadamente triplican la capacidad teórica del grafito.

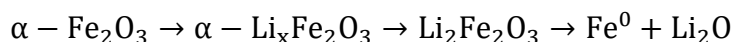
9.2 Caracterización electroquímica.

Para estudiar los procesos de inserción/desinserción del litio en nuestros materiales, se han montado – en caja seca – celdas electroquímicas del tipo Swagelok de configuración Li//LiPF₆ + EC + DMC//Material activo + C + Alginato sódico (55:25:20), tal y como se describió en el capítulo 2. En estas baterías se han medido curvas de carga/descarga ajustando la corriente a 1 A/g (equivalente a tiempos de ciclado de 1 h de carga y 1 h de descarga) y en un rango de tensiones de 3 a 0.01 V, para estudiar su comportamiento como posibles materiales anódicos.

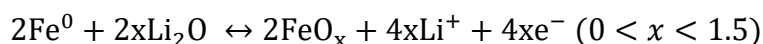
9.2.1 α -Fe₂O₃.

En la Figura 9.2.(a) se muestran las curvas de carga/descarga, voltaje frente a la capacidad, correspondientes a los dos primeros ciclos. En la primera curva de descarga se observan dos mesetas, la primera en torno a ~1.6 V, corresponde a la primera intercalación del Li⁺ en la estructura cristalina del α -Fe₂O₃. Se ha demostrado que en esta primera intercalación del litio, el α -Fe₂O₃ inicialmente se transforma en una fase hexagonal de α -Li_xFe₂O₃ y conforme continua el proceso de inserción del litio pasa a

formarse $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{17,18}. La transformación de reducción completa de Fe (III) a Fe (0) tiene lugar en torno a 0.8 V, donde se puede apreciar la segunda meseta. Podemos así describir el mecanismo electroquímico de reacción del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el litio de la siguiente manera ^{17,18}:



La reacción se extiende hasta 0.01 V, donde se alcanzan los 890 mA.h/g. Este valor es ligeramente inferior al calculado teóricamente, lo que indica que no todas las nanopartículas contenidas en el material activo de nuestra muestra están interviniendo en el proceso de inserción del litio. También es importante destacar que durante este proceso final (0.05-0.01 V) tiene lugar la descomposición del electrolito para formar el SEI, lo que conlleva una pérdida parcial de la capacidad de carga en ciclos posteriores, como se ha descrito anteriormente. En cuanto a la primera carga, podemos observar una meseta en ~1.5 V, correspondiente a la oxidación del Fe (0). Sin embargo, se ha comprobado que tras la transformación del hierro metálico - que tiene lugar a consecuencia del primer proceso de inserción del litio - no se vuelve a formar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sino que en su lugar se forman óxidos de hierro amorfos ¹⁸. Así pues, es tras el primer ciclo de carga/descarga cuando se puede formular la reacción electroquímica reversible para este material:



Esta afirmación se puede corroborar observando el segundo ciclo de descarga, el cual ya presenta tan sólo una meseta, debida a la irreversibilidad del primer proceso de inserción del litio. Cabe destacar que las curvas correspondientes a los ciclos posteriores, tanto de carga como de descarga, presentan la misma forma en lo que sigue de reacción. En la Figura 9.2.(b) se presenta la evolución de la capacidad de carga/descarga frente al número de ciclos. En ella se puede observar que a pesar de su eficiencia (> 80% en todo el proceso de ciclado), aproximadamente después de 20 ciclos la capacidad de carga queda estabilizada en ~200 mA.h/g, lo que supone una retención de tan sólo el 40% con respecto al segundo ciclo. Este valor es muy inferior tanto al calculado teóricamente, como al valor de los ánodos de grafito convencionales (372 mA.h/g) ¹⁹. A pesar del reducido tamaño (< 10 nm) de nuestras nanopartículas, el cual está demostrado que mejora las propiedades electroquímicas de la hematita, esta sigue presentando dos problemas primordiales. El primero es su baja conductividad eléctrica y el segundo los cambios de volumen que sufren las nanopartículas durante los procesos de inserción/desinserción del litio, que acaban provocando la agregación de las nanopartículas, y dejando a los iones de Li atrapados; material que por tanto se convierte en inactivo electroquímicamente ^{18,20}.

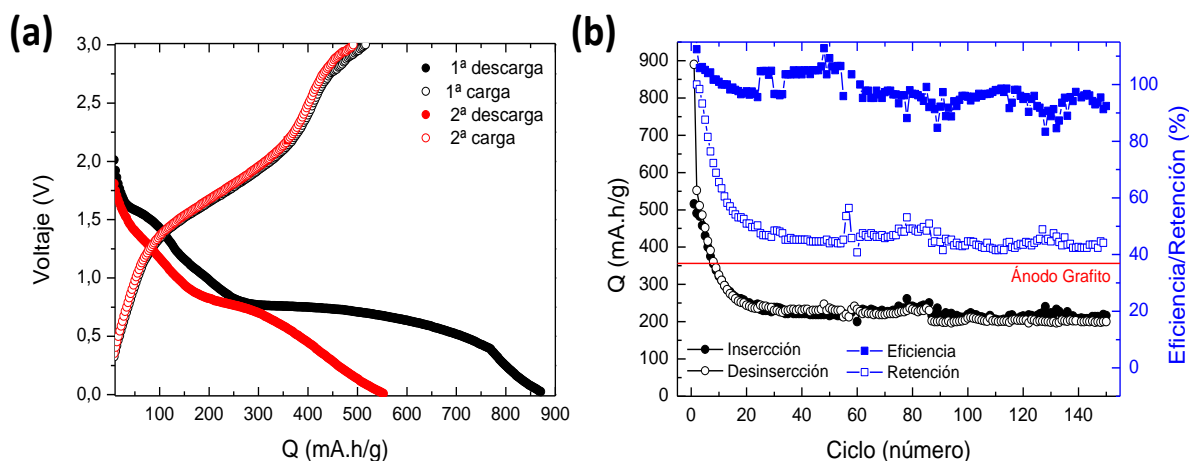


Figura 9.2. (a) Curvas de carga/descarga (V-Q) y (b) capacidad de carga específica frente al número de ciclos para las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Si medimos ahora las curvas de carga/descarga para los distintos *composites* con grafito (HemaGrafi), grafeno (HemaGrafe) y óxido de grafeno (HemaGO) (Figura 9.3 (a), (c) y (e) respectivamente), podemos observar como el perfil de las curvas se mantiene igual que en el caso de las nanopartículas, lo que indica que el proceso de inserción/desinserción del litio en las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se mantiene estable. Sin embargo, puede también observarse que, en todos los casos, la curva de descarga presenta una capacidad mayor que en el caso de las nanopartículas solas. Este hecho se puede deber, además de a la formación del SEI, a la inserción de los iones de litio en el compuesto de carbono, ya que estos son electroquímicamente activos^{19,21}. En la Figura 9.3 (b), (d) y (f) se muestra la evolución de la capacidad en la carga/descarga en función del número de ciclos para los tres *composites*.

En el caso del *composite* con óxido de grafeno, podemos observar como la capacidad obtenida para los primeros 40 ciclos es superior a la obtenida con las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solas, pero a partir de dicho ciclo esta empieza a disminuir y se estabiliza en torno a las 260 mA.h/g, valor muy parecido al obtenido para las nanopartículas sin compuesto de carbono. Este hecho puede atribuirse, según se analizó en el capítulo 3, a la degradación del óxido de grafeno durante el proceso de síntesis del *composite* (óxido de grafeno formado mayoritariamente por grupos sp^3 y muy dañado estructuralmente), lo que acaba provocando su inestabilidad electroquímica y seguramente su destrucción al cabo de varios de ciclos. En el caso de los *composites* con grafeno y con grafito, podemos observar como el valor de capacidad que alcanza al estabilizarse es superior, no solo al de las nanopartículas, sino también al de los ánodos de grafito convencionales, presentando en ambos casos eficiencias superiores al 70%. En la

Tabla I se muestran los valores de capacidad en descarga obtenidos para distintos ciclos en las distintas muestras.

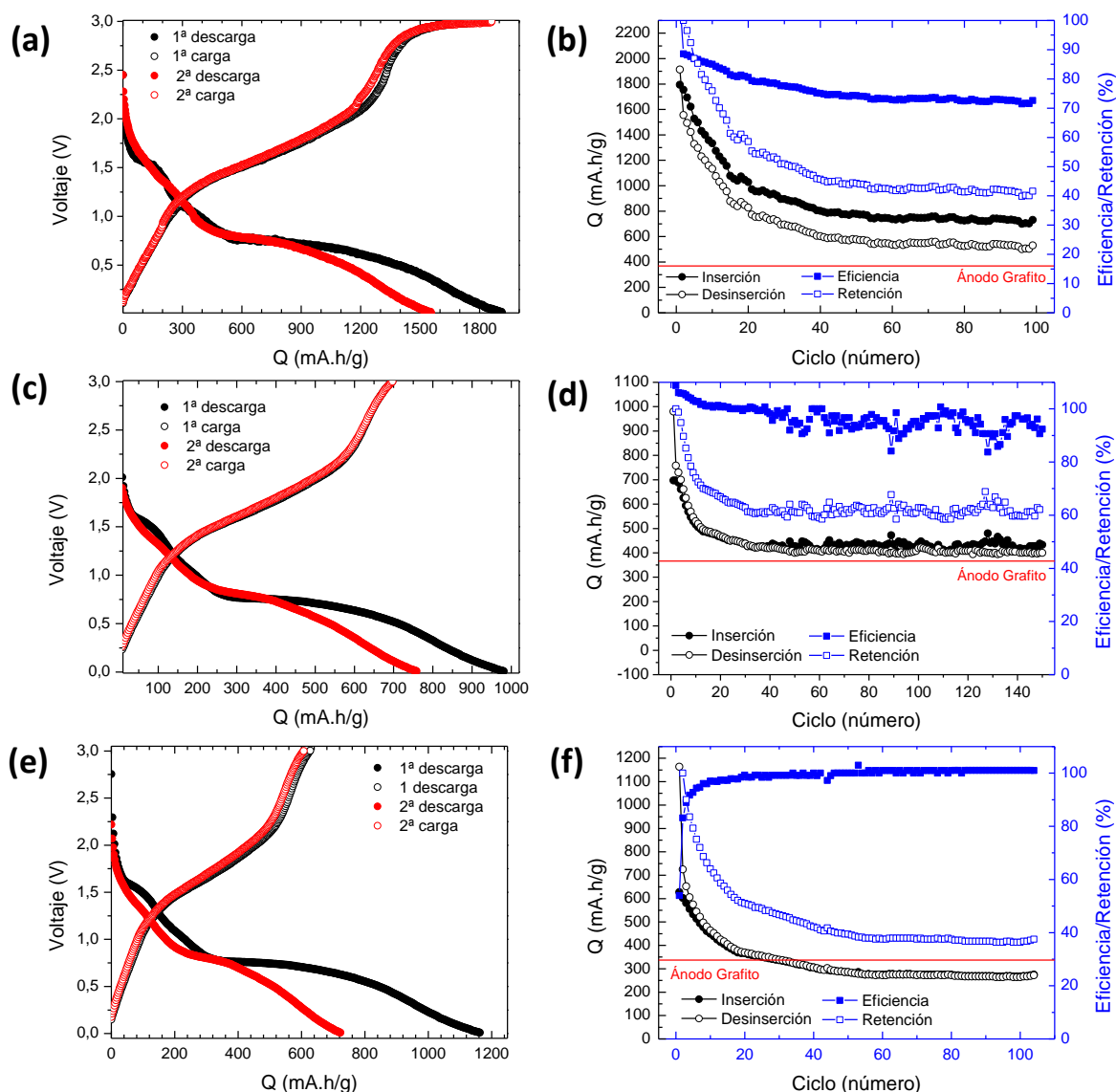


Figura 9.3. Curvas de carga/descarga (V-Q) y capacidad de carga específica respecto al número de ciclos de las muestras (a)-(b) HemaGrafi, (c)-(d) HemaGrafe y (e)-(f) HemaGO.

Tabla I. Valores de capacidad en descarga para las distintas muestras en diferentes ciclos.

	Q _d 1 ^{er} ciclo (mA.h/g)	Q _d 10 ^o ciclo (mA.h/g)	Q _d 50 ^o ciclo (mA.h/g)	Q _d 100 ^o ciclo (mA.h/g)
α -Fe ₂ O ₃	890	325	236	209
HemaGO	1163	463	286	263
HemaGrafe	980	530	400	419
HemaGrafi	1913	1133	577	530

Esta mejora se ha reportado previamente para otros materiales compuestos de α -Fe₂O₃ con distintas formas de carbono²²⁻²⁴ y se atribuye esencialmente a tres factores. En primer lugar, las láminas de carbono actúan como un soporte elástico para las nanopartículas de α -Fe₂O₃, lo que por un lado acomoda los cambios de volumen que

sufren las nanopartículas durante los procesos de inserción/desinserción del litio y por otro lado evita que estas se agreguen entre sí, lo que da lugar a una mayor capacidad y mejora la estabilidad. Además, la presencia de las fases de carbono mejora la conductividad eléctrica del material, lo que se traduce en una disminución de la resistencia interna de la batería y una estabilización de la conductividad eléctrica e iónica en la misma. Finalmente, la presencia de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, también evita que las láminas de carbono se agreguen entre sí, manteniendo por tanto su superficie activa y permitiendo que el litio se inserte en ellas durante el proceso de ciclado^{23,25,26}.

9.2.2 Cr_2O_3 .

En la Figura 9.4. (a) se muestran las curvas de carga/descarga para los dos primeros ciclos de las nanopartículas de Cr_2O_3 . En la primera descarga podemos observar una pequeña meseta situada aproximadamente en 0.6 V, la cual puede asociarse a la inserción del Li en el Cr_2O_3 y la formación irreversible del SEI^{27,28}. Una segunda meseta a 0.01 V está relacionada con la conversión del Cr(III) a Cr(0). Esta primera descarga tan sólo alcanza un valor de capacidad de carga de 475 mA.h/g, valor muy inferior al calculado teóricamente, con lo que podemos suponer que no todo el material activo de nuestro electrodo está reaccionando con el litio. En cuanto a la primera carga, podemos observar una pequeña meseta aproximadamente cerca de 1.085 V, que está relacionada con la transformación de $\text{Li}_2\text{O/Cr}$ a Cr_2O_3 ²⁸. En la segunda descarga, podemos observar que ya tan sólo se observa la meseta situada en 0.01 V. En la Figura 9.4. (b) se puede ver la evolución de la capacidad de carga/descarga en función del número de ciclos. Cabe destacar que dada a la baja capacidad que estas baterías presentaban, se detuvo el proceso de carga y descarga cada 30 ciclos durante 12 horas, con el fin de dejar que la estructura cristalina se acomodase mejor a los cambios de volumen. Esto provoca un aumento parcial de la capacidad de carga al reanudar la carga/descarga que, sin embargo, no se mantiene al aumentar el número de ciclos. Se puede observar como en todos los casos la carga queda estabilizada en torno a 150 mA.h/g. Por tanto, la capacidad de retención de carga de las nanopartículas de Cr_2O_3 por sí solas es muy pequeña. Esto se debe principalmente a la baja conductividad electrónica e iónica que presenta el Cr_2O_3 , así como a los fuertes cambios de volumen que experimentan las nanopartículas durante el proceso de inserción/desinserción, los cuales se han observado que pueden alcanzar más del 198% de su volumen inicial²⁸. Finalmente, se ha observado que el SEI que se forma en electrodos de Cr_2O_3 parece en general ser muy inestable y que se empieza a descomponer según avanzan los ciclos, lo que también se traduce en una pérdida de capacidad²⁷.

En el caso de los *composites* podemos observar en la Figura 9.5. (a), (c) y (e), como las curvas de carga/descarga mantienen el mismo comportamiento, pero aumentando notablemente las capacidades iniciales que se alcanzan. En la Figura 9.5. (b), (d) y (f), puede verse la evolución de la capacidad de carga/descarga en función del número de ciclos. En comparación con las nanopartículas de Cr_2O_3 , todas muestran cierta mejora, siendo los *composites* con grafeno los que mayor capacidad de carga/descarga presentan. En la Tabla II, se indican algunos de los valores de capacidad para una mejor comparación de las muestras. Cabe destacar que los valores de eficiencia para todas las muestras obtenidas son superiores al 96%, salvo en el ciclo inicial.

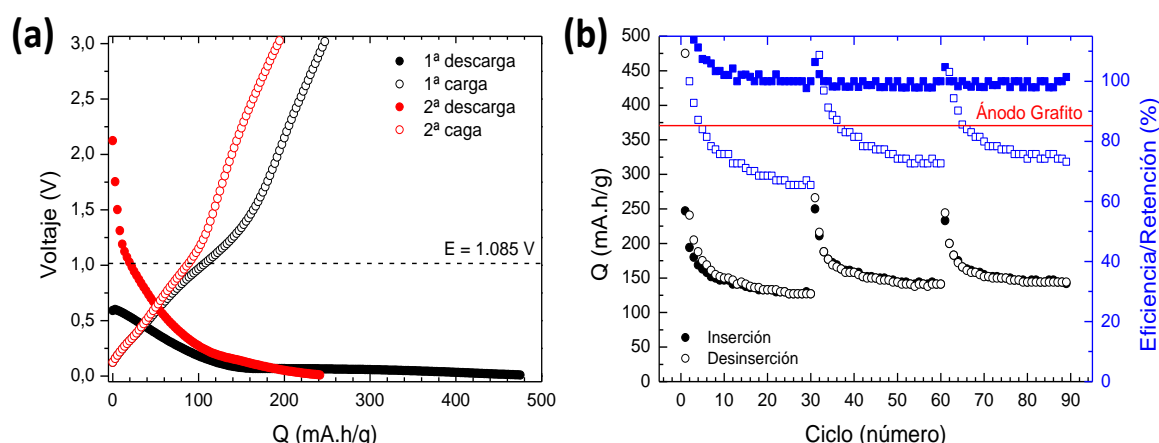


Figura 9.4. (a) Curvas de carga/descarga (V-Q) y (b) capacidad de carga específica frente al número de ciclos, para las nanopartículas de Cr_2O_3 deteniendo el proceso de carga/descarga 12 h cada 30 ciclos.

Tabla II. Valores de capacidad en descarga para las distintas muestras de Cr_2O_3 en diferentes ciclos.

	Q_d 1 ^{er} ciclo (mA.h/g)	Q_d 10 ^o ciclo (mA.h/g)	Q_d 45 ^o ciclo (mA.h/g)	Q_d 90 ^o ciclo (mA.h/g)
Cr_2O_3	475	150	150	144
Cr_2O_3 -GO	1272	307	313	273
Cr_2O_3 -Grafeno	1653	488	393	414
Cr_2O_3 -Grafito	750	283	288	266

Dicha mejora se debe, como se explicó anteriormente, al control de los cambios de volumen de las nanopartículas al encontrarse soportadas en la matriz de carbono, a la mejora de la conductividad eléctrica del material activo²⁷⁻²⁹ y también a la mejora de la estabilidad del SEI al formarse sobre una superficie carbonácea³⁰.

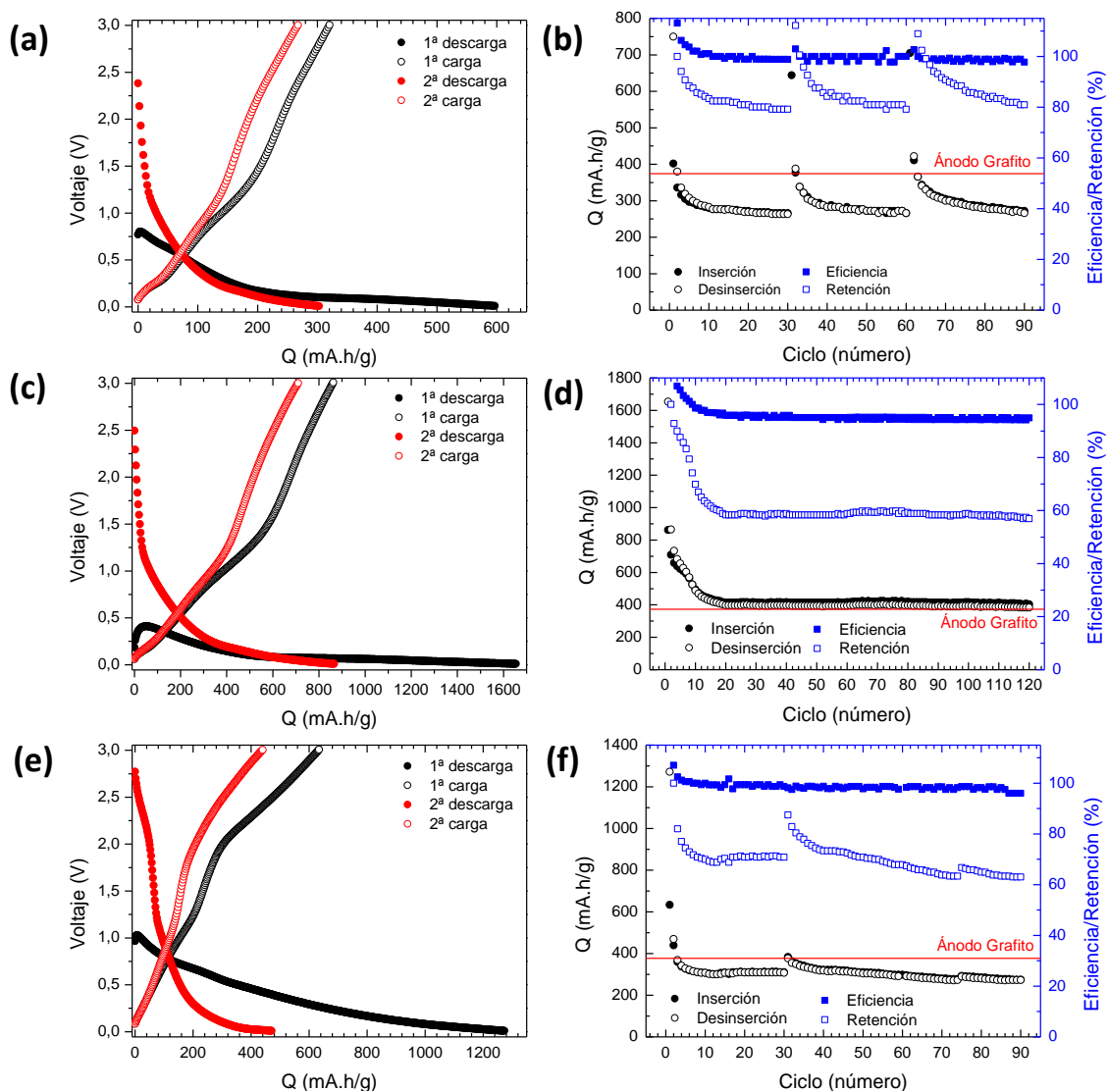
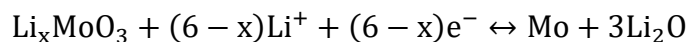
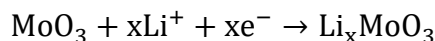


Figura 9.5. Curvas de carga/descarga (V-Q) y capacidad de carga específica respecto al número de ciclos de los *composites* de Cr_2O_3 con (a)-(b) grafito (en este caso se detuvo el proceso de carga/descarga durante 12 h cada 30 ciclos), (c)-(d) grafeno y (e)-(f) GO.

9.2.3 $h\text{-MoO}_3$.

Las curvas de carga/descarga (V-Q) para nuestra muestra de $h\text{-MoO}_3$ correspondientes a los dos primeros ciclos se presentan en la Figura 9.6. (a). La curva inicial de descarga muestra una pequeña meseta en torno a 2 V, la cual corresponde a la descomposición del electrolito y la intercalación del Li^+ en la estructura cristalina del $h\text{-MoO}_3$ para formar Li_xMoO_3 . La reacción de este producto con los iones de litio para formar finalmente $\text{Mo}(0)$ y Li_2O tiene lugar aproximadamente a (0.4-0.5) V, voltaje correspondiente a la segunda meseta que presenta la curva ³¹. Podemos ver que esta primera descarga alcanza un valor de capacidad de carga de 1070 mA.h/g, valor muy próximo al calculado teóricamente, pero debido a la formación del SEI y a los iones de litio atrapados irreversiblemente en la estructura cristalina este valor se reduce al ~60% en la segunda descarga ³². De acuerdo con la literatura y observando nuestros

resultados experimentales, podemos describir el proceso de inserción del litio en dos etapas de acuerdo con las siguientes reacciones ³³:



En la Figura 9.6. (b) se muestra la evolución de la capacidad durante la carga/descarga en función del número de ciclos. En ella se puede observar cómo la capacidad disminuye gradualmente con el número de ciclos sin llegar a estabilizarse en ningún valor, y presentando una capacidad menor a la de los ánodos convencionales de grafito (372 mA.h/g) una vez que la celda se ha ciclado 60 veces.

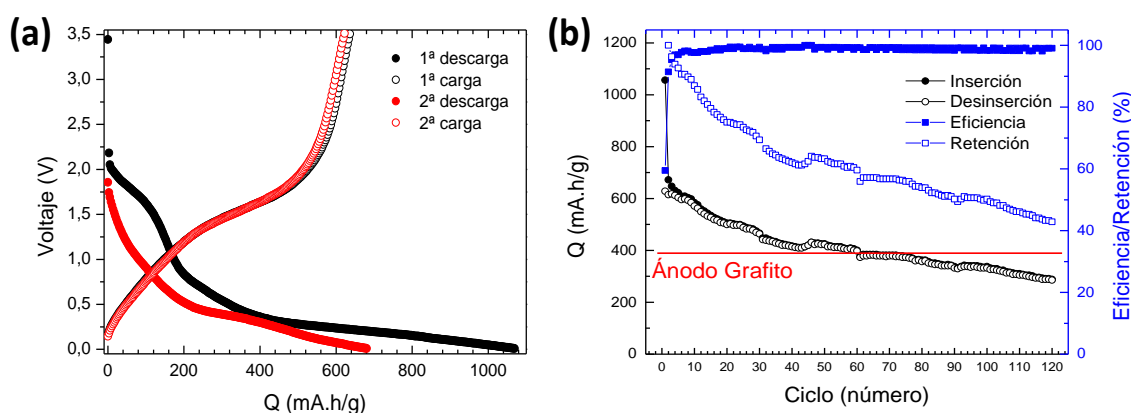


Figura 9.6. (a) Curvas de carga/descarga (V-Q) y (b) capacidad de carga específica frente al número de ciclos, para las nanopartículas de h-MoO₃.

A pesar de la pérdida gradual de la capacidad de carga/descarga, merece destacar que de los tres materiales estudiados, es el que mejores propiedades electroquímicas presenta. Es por ello que se decidió estudiar estos electrodos en profundidad. Debido al tamaño micrométrico de las muestras de h-MoO₃ (varillas hexagonales de ~1x5 μm) se pudo estudiar mediante SEM lo ocurrido con la morfología de la misma después de someterla a 120 ciclos. En la Figura 9.7 se puede observar como los micro-*rods* tienden a aglomerarse entre sí y han perdido su morfología hexagonal. Esta alteración morfológica se debe seguramente a los cambios de volumen provocados durante la inserción/desinserción del Li⁺, que provoca que el h-MoO₃ se vuelva electroquímicamente inactivo ³¹. La misma figura muestra también *mappings* composicionales (EDS) adquiridos para corroborar que los aglomerados encontrados corresponden al óxido de molibdeno. En este también se presenta el *mapping* del F correspondiente al electrolito y del carbono correspondiente al carbón activo utilizado en la preparación del electrodo.

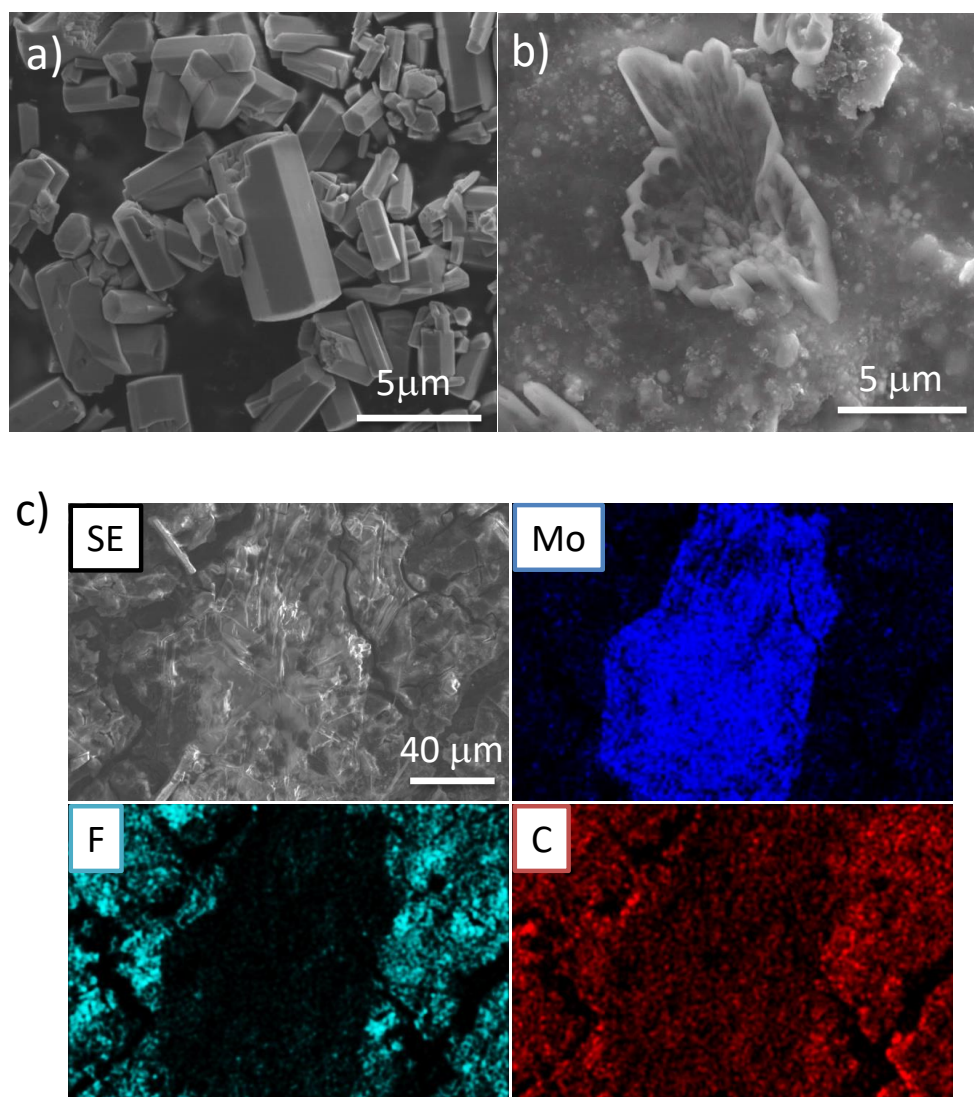


Figura 9.7. Imágenes SEM de la muestra de h-MoO_3 (a) antes y (b) después de ser ciclada. (c) Mappings composicional del electrodo después de ser ciclado.

En la Figura 9.8. (a), (c) y (e) se representan las curvas características de carga/descarga (V-Q) de los *composites* con distintos alótropos de carbono. En ellas se puede observar el mismo comportamiento que en la muestra de h-MoO_3 , pero con capacidades de descarga superiores en todos los casos, lo que podría deberse a la inserción del litio en el grafito, grafeno y óxido de grafeno¹¹. En la Figura 9.8. (b), (d) y (f) se muestra la capacidad en función del número de ciclos; se puede observar como en todos los casos la mejora de la capacidad es apreciable gracias a la presencia del compuesto de carbono correspondiente, siendo los *composites* con grafeno y óxido de grafeno los que mejores resultados presentan. En la Tabla III se muestran los valores de las capacidades en descarga en distintos ciclos para las diferentes muestras.

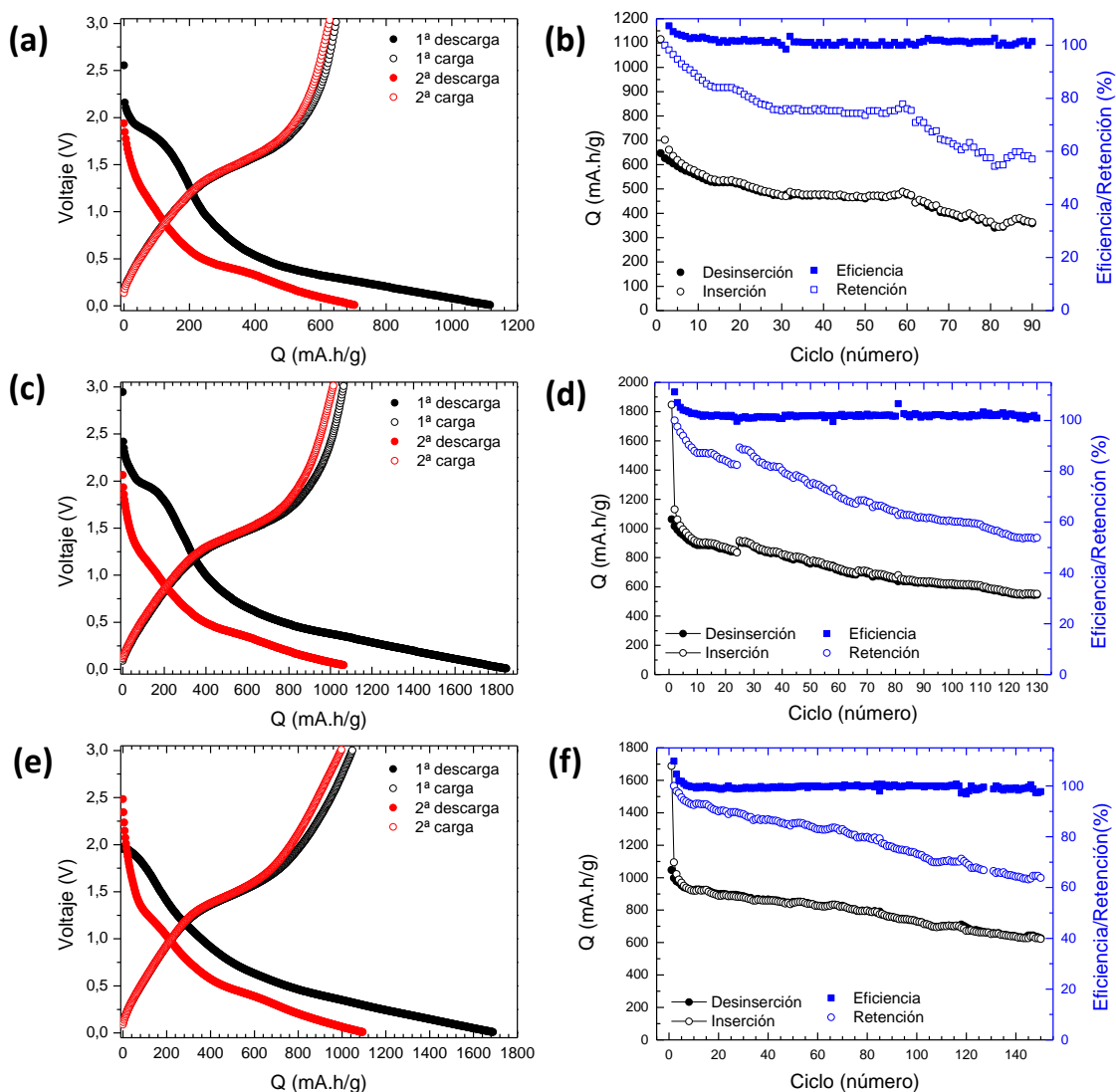


Figura 9.8. Curvas de carga/descarga (V-Q) y capacidad de carga específica respecto al número de ciclos de los *composites* de h-MoO₃ con (a)-(b) grafito, (c)-(d) grafeno y (e)-(f) GO.

Tabla III. Valores de capacidad en descarga para las distintas muestras de h-MoO₃ en diferentes ciclos.

	Q _d 1 ^{er} ciclo (mA.h/g)	Q _d 10 ^o ciclo (mA.h/g)	Q _d 50 ^o ciclo (mA.h/g)	Q _d 90 ^o ciclo (mA.h/g)
h-MoO₃	1056	570	422	329
h-MoO₃-Grafito	1116	566	466	329
h-MoO₃-Grafeno	1847	908	772	638
h-MoO₃-GO	1688	919	844	758

En el caso del *composite* con grafito, se observó que inicialmente presentaba una capacidad alta. Sin embargo, a partir de los 60 ciclos se empieza a observar un continuo decaimiento en la capacidad de carga/descarga. Al observar lo sucedido con el electrodo mediante SEM (Figura 9.9. (a)), se observa nuevamente como los micro-

rods han tendido a aglomerarse entre sí, sufriendo acusados cambios en su morfología debido a los cambios de volumen experimentados durante los ciclos de carga/descarga. Esto se puede deber a que en este *composite* los micro-*rods* tan sólo estaban depositados sobre las láminas de grafito, siendo esto insuficiente para proteger al material.

En el caso del *composite* con grafeno, se observa que aún transcurridos 130 ciclos este sigue manteniendo una capacidad superior a 550 mA.h/g. En este caso, lo que se observa en las imágenes SEM del electrodo tras haber sido ciclado (Figura 9.9. (b)), es que el recubrimiento de grafeno sobre los *rods* de h-MoO₃ ha evitado que estos se agreguen entre sí, mientras que los cambios de volumen no han alterado tan acusadamente su morfología. Este hecho, sumado a la alta conductividad electrónica que presenta el grafeno, da lugar a los buenos resultados de capacidad obtenidos para este material ³⁴.

Finalmente, el *composite* con GO es el que muestra mejores resultados de capacidad, pues transcurridos más de 140 ciclos sigue presentando valores superiores a 620 mA.h/g. Al observar el electrodo en el SEM (Figura 9.9. (c)), vemos como el recubrimiento del GO sobre los *rods* de h-MoO₃ ha sido efectivo, ya que no sólo ha evitado que estos se agreguen entre sí, sino que además hace que conserven su morfología hexagonal inicial. Se ha descrito en la literatura para distintos óxidos metálicos, tales como Al₂O₃, ZnO ó TiO₂, que este tipo de recubrimiento es realmente efectivo para la mejora de la vida electroquímica del material activo y su protección del contacto directo con el electrolito ³⁵, lo que se refleja, como en nuestro caso, en altas capacidades y largas vidas de ciclado.

A la vista de los buenos resultados obtenidos para los *composites* con grafeno y óxido de grafeno se realizaron medidas de carga/descarga cambiando la corriente, es decir cambiando los tiempos de carga/descarga. Los valores Q-n para distintas velocidades de carga/descarga se representan en la Figura 9.10. El tramo marcado con 1C corresponde a 1A/g (1h), 2C 2A/g (30 min) y 3C 3A/g (20 min). Se observa en ambos casos, que al cambiar la corriente abruptamente de 3C a 1C de nuevo, la retención en ambos casos se encuentra por encima del 75%. Aunque el electrodo de GO presenta mayor capacidad, se puede observar que cuando cambiamos a velocidades de ciclado más altas la estabilidad de la capacidad es menor que en el caso del grafeno. Esto puede deberse a la mejor conducción electrónica del grafeno, lo que proporciona mayor estabilidad al electrodo cuando trabajamos con corrientes altas.

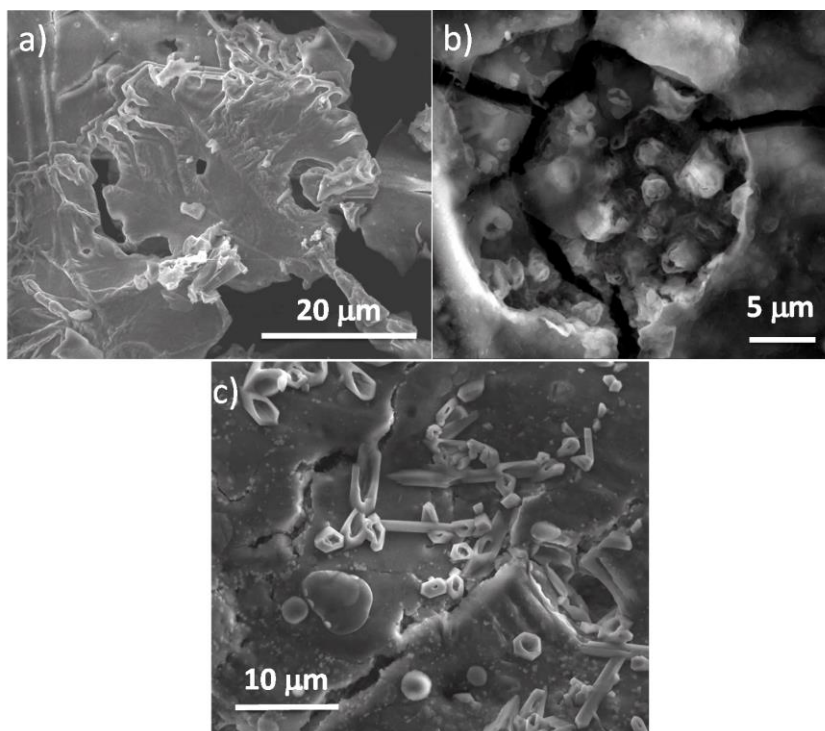


Figura 9.9. Imágenes SEM de los electrodos de los composites de h-MoO_3 con (a) grafito, (b) grafeno y (c) óxido de grafeno tras 30 ciclos de carga/descarga.

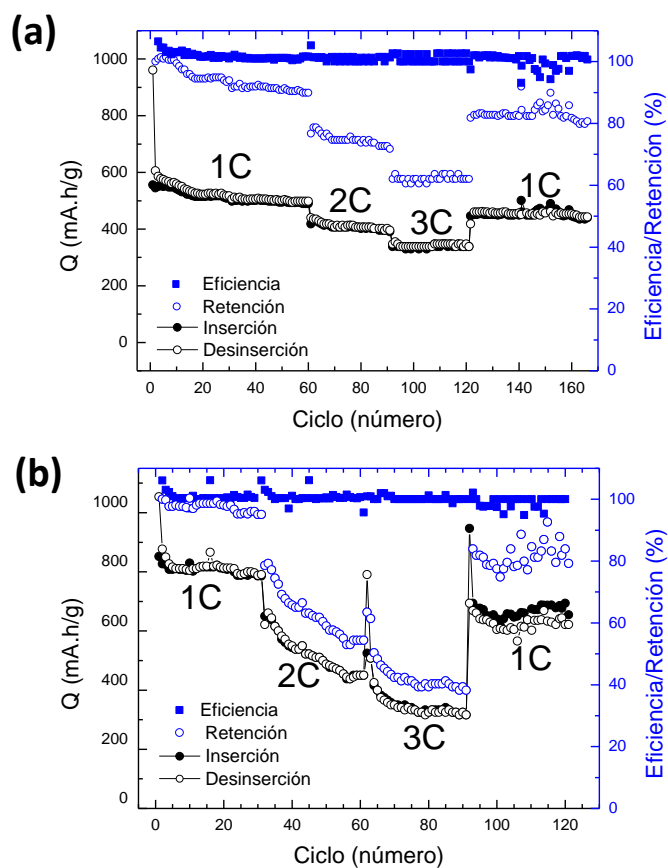


Figura 9.10. Capacidad de carga específica respecto al número de ciclos a distintas velocidades de ciclado para los composites de h-MoO_3 con (a) grafeno y (b) GO.

Para estudiar en mayor profundidad la cinética del transporte de carga de los electrodos se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS). Para un correcto estudio de la misma se realizaron las medidas de impedancia antes de ciclar el electrodo y transcurridos 10 ciclos a una velocidad de carga/descarga de 1C. En la Figura 9.11 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos para las cuatro muestras. Como se describió en el Capítulo 2.2.13.3, en estos diagramas podemos distinguir dos aspectos: en el rango de frecuencias medias-altas, podemos encontrar dos semicírculos, los cuales están relacionados con la resistencia iónica de la lámina de litio (R_i), la resistencia iónica del electrolito (R_e) y la resistencia a la transferencia de carga de nuestro material activo (R_{ct}), mientras que en el rango de bajas frecuencias encontramos una recta, la cual está relacionada con la difusión del Li^+ a través de los electrodos. En el *inset* de la Figura 9.11 se encuentra el circuito de Randles equivalente al cual hemos ajustado nuestros diagramas para obtener los valores de las resistencias antes y después de ciclar nuestros electrodos. Los resultados se presentan en la Tabla IV.

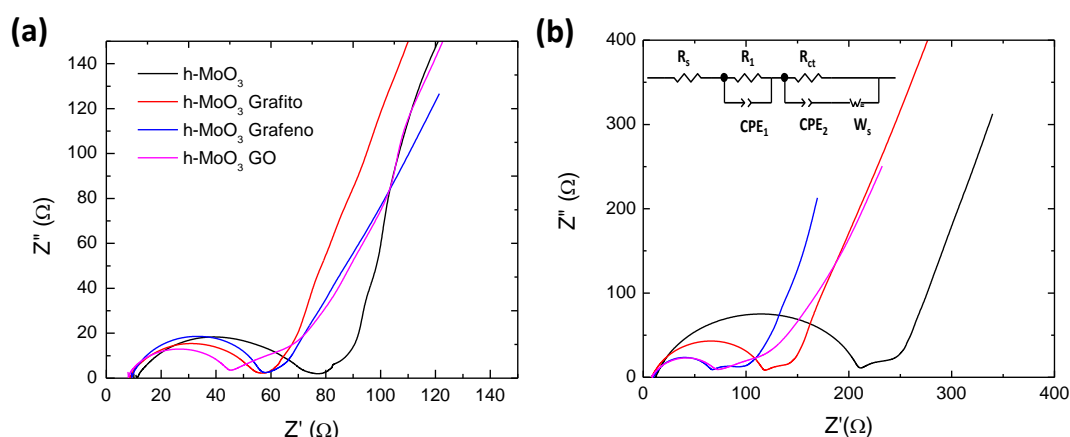


Figura 9.11. Diagramas de Nyquist de las muestras de h-MoO₃ y sus *composites* (a) antes de ciclar y (b) transcurridos 10 ciclos. El *inset* en (b) muestra el circuito de Randles equivalente a esta configuración.

Tabla IV. Valores de R_s y R_1 obtenidos para las muestras de h-MoO₃ y sus respectivos *composites*. En las muestras marcadas con * los valores corresponden a las resistencia obtenidas tras 10 ciclos de carga/descarga.

	R_s (Ω)	R_1 (Ω)
h-MoO₃	11.3	60.8
h-MoO₃ *	12.3	199.4
h-MoO₃ Grafito	8.7	44.9
h-MoO₃ Grafito*	8.7	111.3
h-MoO₃ Grafeno	9.3	46.3
h-MoO₃ Grafeno*	10	56.9
h-MoO₃ GO	7.7	35.4
h-MoO₃ GO*	8.7	61.2

En este circuito, R_s representa la resistencia a la solución, la cual está directamente relacionada con la resistencia del electrolito, además de la resistencia del contacto entre partículas y la resistencia entre el h-MoO₃ con la forma alotrópica de carbono correspondiente³⁶. Se puede observar que el valor de R_s obtenido para la muestra de h-MoO₃ es el mayor, indicando que los caminos de difusión para los iones de litio quedan parcialmente bloqueados en comparación con los de los *composites*. El valor reducido de R_s para estos indica la mejora de la conductividad del material activo del electrodo, gracias a la presencia de la forma alotrópica de carbono.

La resistencia a la difusión de los iones de Litio entre la interfase electrodo-electrolito y la resistencia a la transferencia de carga se engloban en la R_1 en nuestro circuito³⁷. Inicialmente, el valor obtenido para esta resistencia sigue la secuencia h-MoO₃-GO < h-MoO₃-Grafito < h-MoO₃-Grafeno < h-MoO₃. Una vez ciclado el electrodo, este valor aumenta en todos los casos debido a la formación del SEI. Este hecho provoca que los valores de las resistencias obtenidos ahora sigan la secuencia h-MoO₃-Grafeno < h-MoO₃-GO < h-MoO₃-Grafito < h-MoO₃, siendo los electrodos de los *composites* con grafeno y GO los que presentan mejor comportamiento electroquímico. Este resultado se encuentra de acuerdo con lo observado anteriormente en las curvas de carga/descarga. En concreto, se puede observar como en el caso del *composite* con grafeno, el aumento de R_1 transcurridos los 10 ciclos es significativamente menor que en los otros casos. Esto se encuentra de acuerdo con la mejor estabilidad electroquímica que presentaba este material al aumentar las intensidades en los ciclos de carga/descarga.

Finalmente, la recta obtenida a bajas frecuencias ($Z' > 60 \Omega$) en los diagramas Nyquist, nos permite estudiar la difusión de los iones de litio en los electrodos a través del cálculo del factor de Warburg (σ) mediante la expresión³⁸:

$$Z' = R_s + R_1 + \sigma \omega^{-1/2}$$

La representación de Z' frente a $\omega^{-1/2}$ es la de una línea recta cuya pendiente nos indica el valor de σ (Figura 9.12). Los coeficientes de difusión del litio en los electrodos se calcularon mediante la siguiente ecuación³⁹:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$$

donde A es la superficie del electrodo (1.32 cm²), n el número de electrones que se transfieren en la reacción de reducción oxidación (n = 6), R la constante de los gases ideales (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹), F la constante de Faraday (96500 °C mol⁻¹) y C la concentración de iones de litio en el electrodo, la cual viene determinada por:

$$C = \frac{I. t. PM}{F. M_a}$$

dónde t es el tiempo de carga/descarga, PM el peso molecular del material activo (143.9 g/mol) y M_a la cantidad de material activo (en gramos) contenida en el electrodo. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla V.

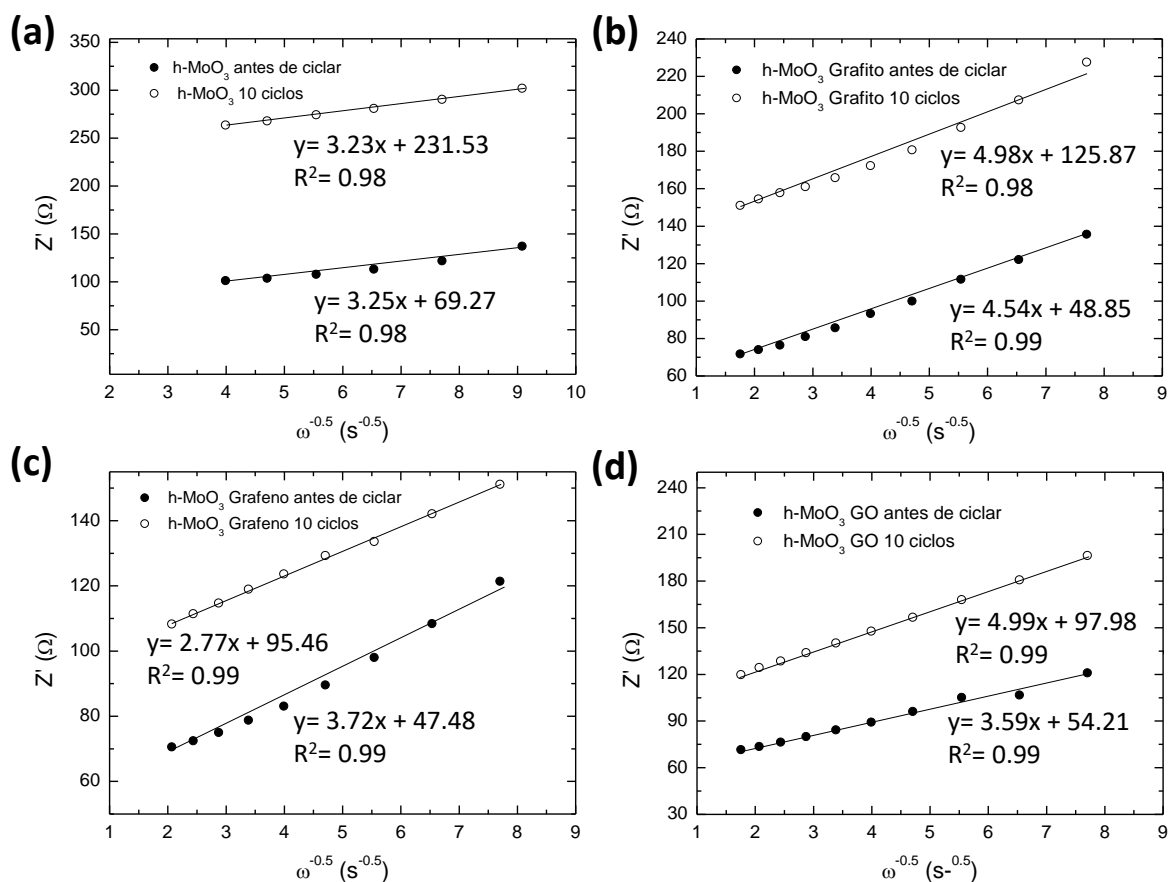


Figura 9.12. Z' frente a $\omega^{-1/2}$ y el resultado correspondiente de sus regresiones lineales para las muestras (a) h-MoO₃ y sus *composites* con (b) grafito, (c) grafeno y (d) GO antes y después de ciclar el electrodo 10 veces.

Tabla V. Valores de σ y D obtenidos para las muestras de h-MoO₃ y sus respectivos *composites*. En las muestras marcadas con *, los valores son los obtenidos transcurridos 10 ciclos de carga/descarga.

	σ (Ω/s $^{1/2}$)	D (cm 2 /s)
h-MoO₃	8.75	$2.9 \cdot 10^{-13}$
h-MoO₃ *	9.79	$2.3 \cdot 10^{-13}$
h-MoO₃ Grafito	10.94	$1.8 \cdot 10^{-13}$
h-MoO₃ Grafito*	12.51	$1.4 \cdot 10^{-13}$
h-MoO₃ Grafeno	9.04	$2.5 \cdot 10^{-13}$
h-MoO₃ Grafeno*	7.50	$3.6 \cdot 10^{-13}$
h-MoO₃ GO	8.64	$2.7 \cdot 10^{-13}$
h-MoO₃ GO*	12.64	$1.9 \cdot 10^{-13}$

Se puede observar que los coeficientes de difusión obtenidos en los cuatro casos son similares. Sin embargo, solamente en el caso del *composite* con grafeno este aumenta transcurridos los 10 primeros ciclos. El tiempo medio de difusión de los iones de litio viene dado por ⁴⁰:

$$\tau_{eq} = \frac{L^2}{D}, \text{ donde } L \text{ es la longitud de difusión.}$$

Por consiguiente, el aumento de D provoca la disminución del tiempo medio de difusión (lo cual mejora el comportamiento electroquímico de la celda). Esto prueba nuevamente como, a pesar de no obtener los mejores resultados en cuanto a capacidad, el *composite* con grafeno presenta el mejor comportamiento electroquímico. Esto se ve reflejado en una mayor estabilidad frente al número de ciclos y frente a los cambios de velocidades al ejecutar los ciclos de carga/descarga.

9.3 Evaluación de resultados.

En este capítulo se han presentado los resultados referentes a la caracterización electroquímica de los materiales descritos a lo largo de esta tesis (α -Fe₂O₃, Cr₂O₃, h-MoO₃ y sus respectivos *composites* con grafito, grafeno y GO) como ánodos de baterías de ion litio. En todos los casos se ha podido observar como la presencia de la forma alotrópica de carbono mejora sustancialmente el comportamiento electroquímico de los tres óxidos metálicos. Destacan el *composite* de α -Fe₂O₃ con grafito, el cual presenta una capacidad de carga específica de 530 mA.h/g al cabo de 100 ciclos frente a los 209 mA.h/g que presentaban las nanopartículas de hematita; el *composite* de Cr₂O₃ con grafeno, el cual mejora la capacidad de carga de las nanopartículas aisladas de 144 mA.h/g a 414 mA.h/g transcurridos 100 ciclos y los *composites* de h-MoO₃ con grafeno y GO. los cuales presentan capacidades de carga específicas superiores a 600 mA.h/g transcurridos más de 120 ciclos.

En concreto, cabe destacar los buenos resultados obtenidos con los *composites* de h-MoO₃ con grafeno y GO. Ambos electrodos presentan valores de capacidad de carga específica que duplican a los valores de los ánodos de baterías actuales (372 mA.h/g), siendo la primera vez que se reportan estos resultados para este material. Por un lado, se ha observado la buena respuesta electroquímica que presentan los electrodos de h-MoO₃ con grafeno, el cual gracias a su alta conductividad electrónica aumenta el coeficiente de difusión de los iones de litio en el material activo mejorando así su estabilidad frente a cambios de intensidades al realizar los ciclos de carga/descarga. Por otro lado, el *composite* con GO presenta altas capacidades específicas gracias al recubrimiento que este otorga a los *rods* de h-MoO₃, el cual permite preservar la morfología original de material activo y alargar así la vida electroquímica del electrodo.

9.4 Referencias

1. Lu, J. *et al.* The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 1031–1038 (2016).
2. Goodenough, J. B. & Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1167–1176 (2013).
3. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **407**, 496 (2000).
4. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. D. & J.-M. T. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nat. www.nature.com* **407**, (2000).
5. Wang, Y., Li, H., He, P., Hosono, E. & Zhou, H. Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale* **2**, 1294–1305 (2010).
6. Alonso-Domínguez, D. *et al.* New Fe₂O₃-Clay@C Nanocomposite Anodes for Li-Ion Batteries Obtained by Facile Hydrothermal Processes. *Nanomaterials* **8**, 808 (2018).
7. Wang, F. *et al.* Sandwich-like Cr₂O₃-graphite intercalation composites as high-stability anode materials for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 1703–1708 (2015).
8. Sun, H. *et al.* Carbon nanotubes-bridged molybdenum trioxide nanosheets as high performance anode for lithium ion batteries. *2D Mater.* **5**, (2018).
9. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
10. Kamali Heidari, E., Kamyabi-Gol, A., Heydarzadeh Sohi, M. & Ataie, A. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review. *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* **51**, 1–12 (2018).
11. Cai, C. & Wang, Y. Novel nanocomposite materials for advanced li-ion rechargeable batteries. *Materials (Basel)*. **2**, 1205–1238 (2009).
12. Peled, E. & Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A1703–A1719 (2017).
13. Ji, G., Ma, Y. & Lee, J. Y. Mitigating the initial capacity loss (ICL) problem in high-capacity lithium ion battery anode materials. *J. Mater. Chem.* **21**, 9819–9824 (2011).
14. Parimalam, B. S. & Lucht, B. L. Reduction Reactions of Electrolyte Salts for Lithium Ion Batteries: LiPF₆, LiBF₄, LiDFOB, LiBOB, and LiTFSI. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A251–A255 (2018).
15. Li, H., Balaya, P. & Maier, J. Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1878 (2004).
16. Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E. & Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **10**, 725–763 (1998).
17. Larcher, D. *et al.* Combined XRD, EXAFS, and Mössbauer Studies of the Reduction by Lithium of α -Fe₂O₃ with Various Particle Sizes. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1643 (2003).
18. Zheng, X. & Li, J. A review of research on hematite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*. **20**, 1651–1663 (2014).
19. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
20. Larcher, D. *et al.* Effect of Particle Size on Lithium Intercalation into α -Fe₂O₃. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A133 (2003).
21. Saulnier, M., Trudeau, C., Cloutier, S. G. & Schougaard, S. B. Investigation of CVD multilayered graphene as negative electrode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **244**, 54–60 (2017).

22. Zhu, X., Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D. & Ruoff, R. S. Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe₂O₃ Composite As a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* **5**, 3333–3338 (2011).
23. Xue, X.-Y., Ma, C.-H., Cui, C.-X. & Xing, L.-L. High lithium storage performance of α -Fe₂O₃/graphene nanocomposites as lithium-ion battery anodes. *Solid State Sci.* **13**, 1526–1530 (2011).
24. Chou, S. L., Wang, J. Z., Chen, Z. X., Liu, H. K. & Dou, S. X. Hollow hematite nanosphere/carbon nanotube composite: Mass production and its high-rate lithium storage properties. *Nanotechnology* **22**, (2011).
25. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Voggu, R. & Subrahmanyam, K. S. Some Novel Attributes of Graphene. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 572–580 (2010).
26. Paek, S.-M., Yoo, E. & Honma, I. Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure. *Nano Lett.* **9**, 72–75 (2009).
27. Zhao, X. *et al.* Investigation of Cr₂O₃ as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1156–A1162 (2015).
28. Hu, J., Li, H., Huang, X. & Chen, L. Improve the electrochemical performances of Cr₂O₃ anode for lithium ion batteries. *Solid State Ionics* **177**, 2791–2799 (2006).
29. Cao, Z. & Zuo, C. Cr₂O₃/carbon nanosheet composite with enhanced performance for lithium ion batteries. *RSC Adv.* **7**, (2017).
30. Aurbach, D., Levi, M. D., Levi, E. & Schechter, A. Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2195–2206 (1997).
31. Ding, J. *et al.* Facile synthesis of carbon/MoO₃ nanocomposites as stable battery anodes. *J. Power Sources* **348**, 270–280 (2017).
32. Xia, Q. *et al.* Facile synthesis of MoO₃ carbon nanobelts as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **180**, 947–956 (2015).
33. Sun, Y. *et al.* Binder-free α -MoO₃ nanobelt electrode for lithium-ion batteries utilizing van der Waals forces for film formation and connection with current collector. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4736–4746 (2013).
34. Raji, A. R. O. *et al.* Lithium Batteries with Nearly Maximum Metal Storage. *ACS Nano* **11**, 6362–6369 (2017).
35. Li, H. & Zhou, H. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chem. Commun.* **48**, 1201–1217 (2012).
36. Wang, G., Ni, J., Wang, H. & Gao, L. High-performance CNT-wired MoO₃ nanobelts for Li-storage application. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4112–4118 (2013).
37. Zhang, Z.-J. *et al.* Tuning three-dimensional TiO₂ nanotube electrode to achieve high utilization of Ti substrate for lithium storage. *Electrochim. Acta* **133**, 570–577 (2014).
38. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods*. (2001). doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9
39. Zhang, Z. & Wang, J. Polypyrrole-coated α -LiFeO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **108**, 820–826 (2013).
40. Cao, K., Jin, T., Yang, L. & Jiao, L. Recent progress in conversion reaction metal oxide anodes for Li-ion batteries. *Mater. Chem. Front.* **1**, 2213–2242 (2017).

- CONCLUSIONES -

Capítulo 10

En este capítulo se exponen las principales conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación.

Nanopartículas de hematita (α -Fe₂O₃) y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno.

- Mediante un método de síntesis de precipitación, se han obtenido distintos oxihidróxidos de hierro, a partir de los cuales podemos obtener nanopartículas de hematita y sus respectivos *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno mediante un tratamiento térmico adecuado, según muestran los resultados de XRD, XAS y espectroscopía Raman.
 - En el caso de las nanopartículas de α -Fe₂O₃ y sus *composites* con grafeno y grafito, el precipitado inicial de hierro corresponde a α -FeOOH (goetita). Se ha observado que su transformación a hematita tiene lugar a 250 °C y esta es directa, es decir, no se forman otros óxidos de hierro.
 - En el *composite* con GO, el precipitado inicial de hierro corresponde a ferrihidrita de seis líneas. Nuevamente, se observa que su transformación a hematita es directa, pero esta tiene lugar a 400 °C.
- El estudio de las nanopartículas de α -Fe₂O₃ y sus *composites* mediante XRD, Raman y HRTEM ha revelado que en los cuatro casos obtenemos únicamente nanopartículas de hematita sin ningún otro óxido de hierro. Estas presentan una alta cristalinidad, morfología circular y un tamaño medio inferior a 10 nm. Además, estas medidas fueron corroboradas mediante XPS y XAS, donde se observaron únicamente contribuciones correspondientes al Fe³⁺. En la caracterización de los *composites*

mediante SEM-EDS y TEM, se ha observado una distribución homogénea de las nanopartículas sobre las formas alotrópicas de carbono.

- Un estudio detallado las bandas correspondientes a las formas alotrópicas de carbono en Raman y del nivel 1s del carbono en XPS, revelan grafeno y grafito de alta calidad cristalina en los *composites*. Sin embargo, en el caso del *composite* con GO, este último presenta un considerable desorden estructural, siendo dominantes las contribuciones provenientes de enlaces de carbono con hibridación sp^3 y las especies oxidantes frente a los enlaces sp^2 .
- La caracterización magnética de las cuatro muestras mediante curvas FC-ZFC, ciclos de histéresis y medidas de imanación en AC, han revelado en todos los casos un comportamiento superparamagnético con fuertes interacciones entre las nanopartículas constituyentes. Las medidas de memoria y viscosidad magnética realizadas evidencian un comportamiento magnético vítreo análogo al de un vidrio de espín (*spin-glass*). La forma alotrópica de carbono no parece afectar significativamente a la interacción entre las nanopartículas de hematita.
- Se ha efectuado un estudio de la posible aplicación de todas las muestras como ánodos de baterías de ion litio. La caracterización electroquímica de las nanopartículas de hematita revela una baja estabilidad electroquímica (baja capacidad específica de carga y baja retención de carga). En todos los casos, se ha comprobado que la presencia de la forma alotrópica de carbono mejora sustancialmente el comportamiento electroquímico. Entre estos *composites* destaca el de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con grafito, el cual presenta una capacidad de carga específica de 530 mA.h/g al cabo de 100 ciclos, frente a los 209 mA.h/g que presentan las nanopartículas de hematita aisladas cuando se realizan ciclos de carga/descarga con una intensidad de corriente de 1 A/g (C1).

Nanopartículas de Cr_2O_3 y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno.

- Mediante un método de síntesis por precipitación, obtenemos en los cuatro casos un precipitado inicial correspondiente a $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Se ha observado mediante TG, termo-XRD y Raman que este oxihidróxido se transforma en Cr_2O_3 , sin transitar por otros óxidos de cromo intermedios, a partir de temperaturas superiores a 350 °C.
- Se ha observado mediante XRD, Raman y TEM, que en las cuatro muestras obtenemos nanopartículas de Cr_2O_3 de alta cristalinidad, con morfología hexagonal-laminar, tamaños medios comprendidos entre 28 y 45 nm y pocos nanómetros de espesor, siendo uniforme la distribución de las nanopartículas sobre las formas alotrópicas de carbono. La espectroscopia Raman revela la existencia de desorden

estructural en superficie. No obstante, se comprobó mediante XPS y XAS la presencia de cromo exclusivamente en estado de oxidación 3+, confirmado la ausencia de otros óxidos de cromo secundarios.

- Un estudio detallado de las bandas correspondientes a las formas alotrópicas de carbono en Raman, revela una fuerte interacción en la interfase entre las nanopartículas de Cr_2O_3 y el grafito, dando lugar a un proceso de dopado y transferencia de carga en este último. Un efecto similar se observó también en el *composite* con GO, pero no en el *composite* con grafeno. Dicho efecto parece estar relacionado con efectos de superficie y, por consiguiente, con el tamaño de las nanopartículas del óxido en el *composite*.
- Mediante el análisis de los niveles 1s del carbono y el oxígeno en XPS, así como del espectro XAS del borde K del carbono y medidas de fotoemisión resonante de la banda de valencia de las muestras, se ha confirmado la interacción entre las nanopartículas de Cr_2O_3 y la forma alotrópica de carbono en los *composites* con grafito y GO. En concreto, se postula la existencia de enlaces Cr-O-C en la interfase entre las nanopartículas y el compuesto de carbono.
- La caracterización magnética mediante *curvas ZFC-FC* y ciclos de histéresis FC muestra la existencia de anisotropía de canje (*exchange bias*) en todas las muestras. El efecto de *exchange bias* fue corroborado mediante medidas dependientes de la *dirección del* campo magnético aplicado, la temperatura, el valor del campo de enfriamiento aplicado y la existencia de un efecto de “entrenamiento” (*training effect*).
 - En el caso de las nanopartículas de Cr_2O_3 y el *composite* con grafeno, se observaron campos de *exchange bias* del orden de 200 Oe, los cuales pueden explicarse por la presencia de espines descompensados en la superficie de las nanopartículas.
 - Los *composites* con grafito y GO presentan campos de *exchange bias* de hasta 3200 Oe, lo que coincide con la existencia de las fuertes interacciones entre las nanopartículas y el compuesto con carbono anteriormente mencionadas. Se propone que la aparición de estos elevados campos de *exchange bias* está asociada a la formación de una estructura de tipo AFM/FM entre las nanopartículas del óxido y las láminas del compuesto de carbono. El papel del material AFM lo desempeñaría el núcleo de las nanopartículas de Cr_2O_3 . La transferencia de carga detectada en estos *composites* puede inducir una polarización de espín en el carbono, dando lugar a la presencia de estados ferromagnéticos en el mismo. A este ordenamiento FM podrían también contribuir tanto los espines descompensados en la superficie de las nanopartículas, como la existencia de magnetismo intrínseco en el grafito y el GO.

- A partir del estudio electroquímico como ánodos de *baterías de ion litio* mediante ciclos de carga/descarga, se ha observado que las nanopartículas de óxido de cromo presentan baja estabilidad electroquímica por sí solas. Todos los *composites* muestran mejores propiedades electroquímicas que las nanopartículas de Cr_2O_3 , siendo el *composite* con grafeno el que presenta una mayor capacidad de carga/descarga, 414 mA.h/g tras 100 ciclos medidos a C1 frente a los 144 mA. h/g que presentan las nanopartículas de Cr_2O_3 .

Microestructuras de h-MoO₃ y sus *composites* con grafito, grafeno y óxido de grafeno.

- Empleando un método de síntesis por precipitación, se han obtenido microestructuras alargadas de la fase metaestable h-MoO₃. Mediante distintas técnicas de caracterización (XRD, Raman, SEM y FTIR), se ha observado que su obtención y estabilización está directamente relacionada con la presencia de iones NH_4^+ y OH^- en su estructura. Esto nos ha permitido discernir los parámetros críticos para su obtención.
 - El exceso de HNO_3 durante el proceso de síntesis provoca que los iones NH_4^+ no entren a formar parte de la estructura cristalina de la muestra, provocando que, en vez de h-MoO₃, el precipitado que se obtenga sea un óxido de molibdeno hidratado conocido como ácido molíbdico ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).
 - La síntesis no puede realizarse a temperaturas superiores a 300 °C, ya que esto provoca la liberación de los iones NH_4^+ y OH^- de la estructura cristalina de la muestra, formándose α -MoO₃ en lugar de la fase hexagonal.
 - La temperatura de síntesis nos permite controlar el tamaño de los *micro-rods*, cuyas longitudes pueden variar entre 5 y 20 μm y sus anchuras entre 1 y 5 μm , aproximadamente
- La monitorización *in situ* de la transformación de fase $\text{h-MoO}_3 \rightarrow \alpha\text{-MoO}_3$, mediante distintas técnicas de caracterización y en distintas condiciones, ha permitido observar la aparición de fases intermedias, tales como el Mo_4O_{11} , durante la misma.
 - El análisis de los resultados obtenidos mediante medidas *in-situ* de XRD y XAS en función de la temperatura, ha permitido observar la formación de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ antes de la conversión íntegra del material en $\alpha\text{-MoO}_3$, lo que se atribuye a la liberación de los iones amonio y su actuación como agentes reductores. Además, se observó que el ordenamiento cristalino a largo alcance de la fase hexagonal transformada es el característico de la fase alfa, pero que persisten algunas diferencias estructurales a corto alcance entre ambas tras la transformación.
 - La transformación de fase inducida mediante irradiación láser reveló que esta depende de la longitud de onda del láser con el que se lleve a cabo. En el caso de

la irradiación realizada con un láser rojo de 633 nm, energía inferior al *gap* del material, se observa una transformación estable a la fase α -MoO₃, con la aparición transitoria de la fase de η -Mo₄O₁₁. En cambio, si la irradiación se realiza con un láser UV de 325 nm, energía superior al *gap*, se observa una primera transformación, inestable en el tiempo, a la fase alfa, para finalmente estabilizarse una mezcla de óxidos de molibdeno intermedios y α -MoO₃ con una superficie deficitaria en oxígeno.

- Se ha investigado, por primera vez, la posibilidad de dopar con tierras raras h-MoO₃ mediante implantación iónica, escogiéndose el Eu a tal objeto.
 - Mediante Raman y SEM, se ha determinado que las condiciones óptimas de implantación corresponden a una energía de 300 KeV y una fluencia de 10^{16} cm⁻², seguidas por un RTA a 330 °C durante 30 s.
 - Se ha podido comprobar, mediante *mappings* de Raman y PL, que al irradiar las muestras, tanto con el láser UV cómo con el rojo, se puede conseguir una activación óptica localizada espacialmente del Eu³⁺. Dicha activación está ligada con la transformación local del *micro-rod* en α -MoO₃ y η -Mo₄O₁₁. Se ha observado que la irradiación con el láser UV parece crear un entorno cristalino más homogéneo y favorable para los iones de Eu implantados, lo cual se refleja en la mayor intensidad y menor anchura de las emisiones de PL, correspondientes a transiciones intraiónicas del Eu³⁺. La posibilidad de poder inducir con alta precisión la activación de la luminiscencia de iones implantados de tierras raras en la posición deseada de la muestra mediante irradiación láser, es de particular interés para el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos y no puede conseguirse mediante RTA o recocidos convencionales en el caso del h-MoO₃.
- El mismo método de síntesis utilizado en la síntesis de las microestructuras resulta eficaz para la obtención de los *composites* de h-MoO₃ con grafito, grafeno y óxido de grafeno si el proceso se efectúa a 45 °C.
 - Mediante SEM, se puede observar que en todas estas muestras las microestructuras de h-MoO₃ presentan una morfología de *micro-rods* hexagonales con caras bien definidas, anchuras comprendidas entre 1 y 5 μ m y longitudes inferiores a 6 μ m. En el caso de los *composites* con grafito, se observó que los *micro-rods* se depositan sobre las láminas del compuesto de carbono. Sin embargo, en el caso de los *composites* con grafeno y con GO, además de quedar depositados sobre las mismas, las láminas también recubren por completo las microestructuras.
 - Los resultados obtenidos mediante XRD y Raman confirman la correcta formación de la fase h-MoO₃ en todos los *composites*, así como la ausencia de otros óxidos de molibdeno. Estos resultados fueron corroborados mediante XPS, dónde sólo se detectó la presencia de Mo⁶⁺. En el caso de los *composites* con grafeno y con GO,

se detectó cierta interacción electrostática entre la forma alotrópica de carbono y el h-MoO₃, lo cual se refleja en una ligera disminución del *gap*, de 2.9 a 2.7 eV.

- La respuesta electroquímica indica que el h-MoO₃ presenta los mejores resultados entre los tres óxidos estudiados en esta tesis, con valores próximos al de los ánodos de baterías actuales antes de añadir las formas alotrópicas de carbono (300 mA.h/g transcurridos 100 ciclos a una velocidad de carga/descarga de C1). Nuevamente, la introducción de la forma alotrópica de carbono y la formación del consiguiente *composite* mejora muy notablemente la respuesta electroquímica del material, destacando los resultados obtenidos con los *composites* de grafeno y GO.
 - En el caso del *composite* con grafeno, se midieron valores de capacidad superiores a 600 mA.h/g transcurridos más de 120 ciclos a C1. Además, se observó una alta estabilidad frente a cambios de intensidad al realizar los ciclos de carga/descarga. La buena respuesta electroquímica que presentan estos electrodos se debe muy probablemente a la alta conductividad electrónica del grafeno, la cual favorece la difusión de los iones de litio en el material activo.
 - El *composite* con GO presenta las capacidades específicas de carga más altas obtenidas (620 mA.h/g transcurridos 150 ciclos a C1). Esta respuesta está directamente relacionada con el recubrimiento de los *rods* de h-MoO₃ por las láminas de GO, el cual permite preservar la morfología original de material activo, minimizando los cambios de volumen asociados al proceso de inserción y desinserción del Li y alargando la vida electroquímica del electrodo.